



Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induit par un champ laser intense

Fabien Quere

► To cite this version:

Fabien Quere. Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induit par un champ laser intense. Physique [physics]. Université Paris-Sorbonne - Paris IV, 2000. Français. NNT: . tel-00339273

HAL Id: tel-00339273

<https://theses.hal.science/tel-00339273>

Submitted on 17 Nov 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE de DOCTORAT
de l'UNIVERSITE PARIS VI**

Spécialité:
PHYSIQUE

présentée par
Fabien Quéré

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet :

*Etude des mécanismes d'excitation électronique
associés au claquage des diélectriques
induit par un champ laser intense*

Soutenue le 9 octobre 2000
devant le jury composé de :

M. Bernard Bourguignon
M. Jean-Paul Geindre
M. Philippe Lavallard
M. Alfred Maquet
M. Philippe Martin
M. François Salin

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Président du jury
Responsable CEA

Vers la fin du XIX^e siècle et le début du XX^e, les recherches approfondies en logique mathématique menées par Gottlob Frege, Giuseppe Peano, Alfred North Whitehead, Bertrand Russell (...) et Kurt Gödel, constituèrent de véritables exploits dans le domaine de l'analyse par l'être humain de la "mécanique" du raisonnement logique. Pendant mes études universitaires, je fus charmé par l'élégance de tout cela. Je passai de longues soirées en compagnie de ces formidables concis de hiéroglyphes logiques à la couverture bleu foncé que sont les Principia Mathematica de Whitehead et Russell, convaincu que j'étais, par leur sécheresse même, de me trouver ainsi parmi les heureux élus. Dommage qu'à l'époque, je n'aie eu personne pour me parler du côté humain de ces auteurs. Depuis, j'ai entendu dire qu'au cours de la rédaction de ces volumes, Whitehead - qui habituellement était un homme paisible - dit un jour à son collègue, au tempérament plus bagarreur : " Bertie, le monde est fait de simples d'esprit et d'esprits confus, et je te laisse le soin de décider de quel côté tu te trouves".

Gerald M. Edelman, Prix Nobel de médecine
Biologie de la conscience, Edition Odile Jacob (1992)

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe « Interaction Laser-Solide » du Laboratoire des Solides Irradiés (C.E.A.), d'octobre 1997 à octobre 2000. Cette équipe comportait alors trois membres permanents, Stéphane Guizard, Philippe Martin, et Guillaume Petite. Grâce aux grandes qualités scientifiques et humaines de ces trois chercheurs, cette thèse s'est déroulée dans des conditions que je n'hésite pas à qualifier d'idéales, non seulement d'un point de vue professionnel, mais aussi d'un point de vue personnel. Ainsi, ces trois années ont été pour moi à la fois très enrichissantes et très agréables. Je tiens à leur exprimer toute mon amitié et ma reconnaissance pour cela. Je suis particulièrement redevable à Philippe Martin, qui a assumé la lourde tâche de responsable de thèse, avec son dynamisme et sa force de caractère habituels. Ses critiques avisées ont joué un rôle déterminant dans le déroulement de cette thèse, et lors de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie les membres du jury, M. Bernard Bourguignon, M. Jean-Paul Geindre, M. Philippe Lavallard, M. Alfred Maquet, et M. François Salin, pour avoir accepté de juger ce travail, pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce mémoire, et enfin pour les discussions très constructives que nous avons pu avoir à propos du sujet traité ici. Je suis particulièrement reconnaissant à M. Philippe Lavallard, qui fût mon directeur de thèse, pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

L'expérience de photoémission résolue en temps présentée dans ce mémoire n'aurait pas été possible sans le savoir-faire de l'équipe « générations d'harmoniques » du Service des Photons, Atomes et Molécules. Je tiens à remercier Bertrand Carré, Pascal Salières, Hamed Merdji, Jean-François Hergott, et Laurent Le Deroff pour cette fructueuse collaboration, qui m'a été aussi agréable qu'instructive. Je suis également très reconnaissant à Marie-Jo Guittet et à Michèle Henriot, qui ont contribué de façon indirecte à la réussite de cette expérience en me fournissant une aide précieuse en de nombreuses occasions.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Olivier Gobert, Pierre Meynadier, et Michel Perdrix, qui, grâce à leur travail, m'ont permis de bénéficier d'un laser toujours très performant, et qui m'ont maintes fois donné de précieux conseils et coups de main pour la réalisation des expériences.

Je profite de l'occasion qui m'est donnée ici pour assurer Barbara Gouget, Hamed Merdji et Rachel Auzély-Velty du très grand plaisir que j'ai eu à travailler avec eux pour l'organisation des journées de DRECAM. Je remercie vivement Mme Irène Nenner pour la grande confiance et l'autonomie qu'elle nous a accordées dans l'organisation de cette manifestation.

Enfin, je remercie sincèrement toutes les autres personnes, en particulier au SPAM, au LSI et au SRSIM, qui m'ont aidé, souvent ou occasionnellement, ou avec qui j'ai eu tout simplement plaisir à discuter. Je pense entre autres à Alexandre Semerok, Francesca Pisani, François Ladieu, Lucia Reining, Valerio Olevano, Michel Bougeard, Sylvain Foucquart, Cyrille Barreteau, Richard Deblock, et Josselin Philip.

Table des matières

Liste des figures	v
Introduction	xiii
Bibliographie	xxi
1 Processus élémentaires	1
1.1 Absorption multiphotonique dans un atome	1
1.1.1 Déplacement lumineux des niveaux d'énergie et énergie pon- déromotrice	3
1.1.2 Régime perturbatif	4
1.1.3 Régime non-perturbatif	5
1.1.4 Régime tunnel	6
1.2 Bande de conduction d'un isolant	8
1.2.1 Couplage électron-phonon	11
1.2.2 Absorption et émission de photons par les électrons de conduction	21
1.2.3 Exciton auto-piégré	24
1.2.4 Ionisation par impact	26
Bibliographie	29
2 Etude du claquage optique	33

2.1	Démarche expérimentale	34
2.1.1	Avalanche électronique induite par laser	34
2.1.2	Mesures réalisées	36
2.2	Principe de l'interférométrie fréquentielle	37
2.2.1	Interférences dans le domaine des fréquences	39
2.2.2	Mesure des modifications de propriétés optiques induites par une impulsion pompe	41
2.3	Indice de réfraction d'un diélectrique excité	42
2.3.1	Déphasage dû à l'effet Kerr	44
2.3.2	Déphasage dû aux porteurs libres	44
2.3.3	Déphasage dû aux porteurs piégés	45
2.3.4	Autres contributions à la variation d'indice	46
2.3.5	Relation entre déphasage et densité d'excitation	48
2.4	Montage expérimental	50
2.4.1	Montage expérimental pour l'interférométrie fréquentielle	50
2.4.2	Montage pour l'étude du claquage optique	52
2.5	Résultats expérimentaux	60
2.5.1	Déphasage en fonction de l'intensité	60
2.5.2	Evolution de $\Delta\Phi(I)$ avec la durée d'impulsion	64
2.5.3	Mesure de $\Delta\Phi(I)$ sur un solide pré-excité	65
2.6	Modélisation de l'absorption non-linéaire	66
2.6.1	Présentation du modèle	67
2.6.2	Simulation numérique des mesures de $\Delta\Phi(I, \tau)$	70
2.6.3	Résultats du modèle	73
2.6.4	Trous d'ablation produits par laser	79
2.7	Comparaison avec un modèle d'avalanche	83

2.7.1	Présentation des mesures et du modèle de Stuart <i>et al</i> . . .	83
2.7.2	Comparaison avec les mesures d'interférométrie fréquentielle	87
2.7.3	Discussion de l'évolution du seuil avec la durée d'impulsion	90
2.8	Conclusions	92
	Bibliographie	95
3	Photoémission résolue en temps	97
3.1	Démarche expérimentale	97
3.1.1	Principe de l'expérience	97
3.1.2	La technique de photoémission en physique des solides . .	99
3.2	Montage expérimental	104
3.2.1	Enceinte de spectroscopie de photoélectrons	105
3.2.2	La chambre de génération d'harmoniques	108
3.2.3	Sélection d'une harmonique	108
3.3	Expériences préliminaires	110
3.3.1	Spectroscopie de photoémission avec une lampe à décharge	110
3.3.2	Spectroscopie de photoémission avec les harmoniques . . .	112
3.4	Résultats expérimentaux	115
3.5	Discussion des résultats	120
3.6	Modèle cinétique	121
3.6.1	Situation en l'absence de sonde	121
3.6.2	Situation en présence d'une sonde	123
3.7	Analyse et Conséquences physiques	126
3.7.1	Taux d'ionisation par impact	126
3.7.2	Taux de perte d'énergie	127

3.7.3	Conséquences pour le claquage optique en régime femto- et picoseconde.	128
3.7.4	Lien avec la spectroscopie UPS	129
3.8	Effets de charge d'espace	131
3.8.1	Principe des simulations	132
3.8.2	Résultats et discussion	133
3.9	Conclusions	137
	Bibliographie	139
Conclusions générales et perspectives		141
	Bibliographie	145
A Vitesse de groupe et déphasage		147
B Approximation WKB		151
B.1	Présentation de l'approximation	151
B.2	Calcul de $\Delta\Phi$ au-delà de l'approximation WKB	153
C Simulation numérique de l'absorption		157
D Génération d'harmoniques d'ordres élevés		165
D.1	Modèle semi-classique	166
D.2	Profil temporel du rayonnement émis	168
D.3	Spectre du rayonnement émis	168
E Dispositifs de photoémission		173
E.1	Enceinte de spectroscopie	173
E.2	Montage utilisant un réseau	175
E.3	Montage utilisant un miroir multicouche	176

F	Simulation numérique de la charge d'espace	179
F.1	Principe du modèle	180
F.2	Prise en compte de l'explosion coulombienne	181
F.3	Prise en compte de la distribution de vitesse	183
F.4	Résultats du modèle de calotte sphérique	185
	Bibliographie	187

Table des figures

1	<i>Image de dommages produits à la surface de SiO_2 par des impulsions femtosecondes.</i>	xiv
2	<i>Bilan des mesures de seuils de dommage réalisées par différents groupes dans $\alpha\text{-SiO}_2$ avec des impulsions pico- et femtosecondes depuis 1994.</i>	xviii
1.1	<i>Représentation schématique de l'ionisation multiphotonique d'un atome.</i>	2
1.2	<i>Ionisation d'un atome en régime tunnel.</i>	6
1.3	<i>Evolution qualitative du taux d'ionisation multiphotonique d'un atome avec l'intensité laser.</i>	7
1.4	<i>Récapitulatif des modèles et approximations généralement utilisés pour traiter les processus élémentaires dans la bande de conduction.</i>	10
1.5	<i>Emission d'un phonon par un électron de conduction.</i>	14
1.6	<i>Taux de collision électron-phonon dans SiO_2</i>	20
1.7	<i>Coefficient d'absorption des électrons de conduction (modèle classique).</i>	22
1.8	<i>Collision électron-photon-phonon</i>	24
1.9	<i>Formation d'un exciton auto-piégé</i>	26
1.10	<i>Processus d'ionisation par impact d'un électron de valence par un électron de conduction.</i>	27
2.1	<i>Processus d'avalanche électronique</i>	35

2.2	Comparaison entre la méthode standard d'interférométrie spatiale, et l'interférométrie fréquentielle	38
2.3	Interférences spectrales entre deux impulsions jumelles	40
2.4	Influence d'une variation temporelle d'indice de réfraction sur les franges d'interférences spectrales	41
2.5	Illustration des deux types d'évolution temporelle du déphasage observées dans les diélectriques excités par laser.	43
2.6	Déphasage subi par la sonde lors de sa transmission à l'interface vide-solide excité	47
2.7	Déphasage induit par les électrons de conduction en fonction de la densité d'excitation	49
2.8	Schéma de principe d'une expérience d'interférométrie fréquentielle	51
2.9	Mesure du profil spatial de la pompe grâce à l'effet Kerr	52
2.10	Montage expérimental utilisé pour l'étude du claquage optique par interférométrie fréquentielle	53
2.11	Directions et diamètres relatifs des différents faisceaux	55
2.12	Mesure de la durée de l'impulsion pompe grâce à l'effet Kerr	56
2.13	Diffraction de l'impulsion pompe en présence d'une pré-impulsion	57
2.14	Détermination du seuil de claquage par la mesure de l'émission lumineuse de plasma	58
2.15	Seuils de claquage mesurés dans SiO ₂ , en fonction de la durée d'impulsion	59
2.16	Mesures du déphasage $\Delta\Phi$ après une impulsion pompe de 60 fs ou 80 fs à 790 nm, en fonction de l'intensité crête I de cette impulsion, dans trois diélectriques	61
2.17	Evolution de $\Delta\Phi(I)$ avec la durée d'impulsion dans Al ₂ O ₃	62
2.18	Evolution de $\Delta\Phi(I)$ avec la durée d'impulsion dans MgO	63
2.19	Mesures de $\Delta\Phi(I)$ dans MgO à haute intensité	64

2.20	<i>Influence d'une population initiale d'électrons de conduction sur la courbe $\Delta\Phi(I)$</i>	65
2.21	<i>Comparaison de l'énergie gagnée lors d'une transition à n photons (n exposant mesuré) avec les bandes interdites des isolants étudiés.</i>	66
2.22	<i>Valeurs des différents paramètres utilisés pour reproduire les mesures de $\Delta\Phi(I)$ pour différentes valeurs de τ dans Al_2O_3 et MgO.</i>	71
2.23	<i>Energie pondéromotrice d'un électron en fonction de l'intensité du champ laser ($\lambda = 790\text{ nm}$) dans lequel il oscille.</i>	73
2.24	<i>Evolution de la densité d'électrons en fin d'impulsion pompe avec l'intensité crête de cette impulsion, pour différentes profondeurs.</i> .	74
2.25	<i>Profil spatial de la densité d'excitation en fin d'impulsion dans la direction de propagation de la pompe, pour différentes intensités.</i>	75
2.26	<i>Influences respectives de l'absorption multiphotonique et de l'absorption par porteurs libres sur le profil spatial d'excitation</i>	75
2.27	<i>Evolutions temporelles de l'intensité et de la densité d'excitation en différents points du solide</i>	77
2.28	<i>Evolution temporelle de l'intensité entre 0 et 10 microns derrière la surface</i>	77
2.29	<i>Intensité maximale atteinte à la distance z de la surface en fonction de l'intensité crête incidente.</i>	79
2.30	<i>Image obtenue avec un profilomètre optique du trou formé à la surface d'Al_2O_3 par une impulsion laser de 60 fs</i>	80
2.31	<i>Profondeur du trou d'ablation formé dans Al_2O_3 par une impulsion laser de 60 fs en fonction de l'intensité crête</i>	81
2.32	<i>Coefficient d'absorption du solide excité, en fin d'impulsion, en fonction de la distance à la surface</i>	82
2.33	<i>Seuil de dommage de $a\text{-SiO}_2$ en fonction de la durée d'impulsion τ, à 1053 nm : comparaison à un modèle d'avalanche</i>	84
2.34	<i>Valeurs des paramètres σ_n et β utilisées par Stuart et al et Lenzner et al pour reproduire l'évolution du seuil de dommage avec la durée d'impulsion dans SiO_2 à différentes longueurs d'onde.</i>	85

2.35	Rapport de la densité d'électrons de conduction excités par absorption multiphotonique sur la densité totale de porteurs excités (multiphoton + avalanche), calculé par le modèle de Stuart et al .	86
2.36	Comparaison de la courbe $\Delta\Phi(I)$ mesurée dans SiO_2 pour une impulsion de 60 fs, et de la courbe donnée par le modèle d'avalanche de Stuart pour une excitation homogène	88
2.37	Effet de la densité initiale d'électrons de conduction sur $\Delta\Phi(I)$ dans le modèle d'avalanche de Stuart.	88
2.38	Comparaison des mesures de $\Delta\Phi(I, \tau)$ dans MgO avec le modèle d'avalanche de Stuart et al	89
2.39	Evolution de la densité d'excitation N_c au seuil de claquage, obtenue en utilisant les mesures de seuils de Lenzner et al à 800 nm, et une loi d'injection multiphotonique en I^6	91
3.1	Principe de l'expérience de photoémission résolue en temps	98
3.2	Forme schématique du potentiel cristallin au voisinage de la surface d'un solide	100
3.3	Transitions électroniques à l'origine du signal de photoémission en XPS et UPS et allure des spectres de photoémission obtenus . . .	101
3.4	Compilation de nombreuses mesures de profondeur d'échappement de photoélectrons, dans des métaux et dans des solides inorganiques	103
3.5	Spectre du rayonnement harmonique produit par focalisation d'une impulsion laser infrarouge femtoseconde dans du Néon	105
3.6	Montage expérimental de photoémission résolue en temps, utilisant un réseau pour la sélection d'une harmonique	106
3.7	Montage expérimental de photoémission résolue en temps, utilisant un miroir multicouche et un filtre en aluminium pour la sélection d'une harmonique	107
3.8	Spectres UPS de SiO_2 obtenus avec une source continue d'UV (raie He II)	111
3.9	Spectre UPS de SiO_2 obtenu avec une harmonique élevée d'un laser, sélectionnée au moyen d'un réseau	113

3.10 Spectres UPS de SiO_2 réalisés avec les harmoniques 15 à 25 d'un laser sélectionnées avec un réseau.	113
3.11 Spectre UPS de SiO_2 obtenu avec l'harmonique 25, sélectionnée avec la combinaison multicouche+filtre.	114
3.12 Effet d'une sonde infrarouge intense sur la partie haute énergie du spectre UPS de SiO_2 , pour différents délais pompe-sonde	115
3.13 Evolution du signal de photoémission en fonction du délai pompe-sonde, à énergie cinétique fixée	116
3.14 Signal de photoémission à énergie fixée en fonction de l'intensité de l'impulsion infrarouge, à intensité UV fixée et délai nul.	117
3.15 Cinétiques de relaxation du signal de photoémission mesurées avec une sonde à 400 nm	118
3.16 Spectre du signal de photoémission induit par l'impulsion infrarouge utilisée comme sonde	119
3.17 Origine des différences entre les cinétiques mesurées avec des sondes à 790 et 400 nm.	121
3.18 Résultats du modèle cinétique pour la relaxation des électrons de conduction (1)	123
3.19 Résultats du modèle cinétique pour la relaxation des électrons de conduction (2)	125
3.20 Effets des processus de relaxation sur le spectre de photoémission mesuré	130
3.21 Effets de charge d'espace : schéma des paquets d'électrons et de trous créés par la pompe et la sonde	131
3.22 Résultats des simulations numériques des effets de charge d'espace (1)	134
3.23 Résultats des simulations numériques des effets de charge d'espace (2)	135

3.24	Principe de l'expérience de photoémission résolue en temps, lorsque l'impulsion visible/infrarouge est utilisée comme pompe et l'impulsion UV comme sonde.	144
B.1	Comparaison de la courbe $\Delta\Phi(I)$ obtenue dans l'approximation WKB avec celle obtenue en calculant numériquement le champ de la sonde	155
C.1	Géométrie typique de l'expérience de mesure de déphasage	158
C.2	Algorithme pour le calcul de la propagation de la pompe à pas constants en temps et en espace	160
C.3	Algorithme pour le calcul de la propagation de la pompe à maillage adaptatif en temps et en espace	161
C.4	Exemples de maillages de l'espace (t,z) à pas variables, obtenus par le programme à pas adaptatif pour deux intensités différentes	163
D.1	Modèle semi-classique en trois étapes pour la génération d'harmoniques d'ordres élevés en champ intense	167
D.2	Relation entre le profil temporel du rayonnement harmonique et son spectre	169
E.1	Courbes de sélectivité du miroir multicouche, du filtre en aluminium, et de l'ensemble miroir+filtre, en fonction de la longueur d'onde	177
F.1	Modèle pour la simulation des effets de charge d'espace, prenant en compte l'explosion coulombienne du paquet IR	181
F.2	Modèle pour la simulation des effets de charge d'espace, prenant en compte la distribution angulaire de vitesse du paquet IR	184
F.3	Résultats du modèle de calotte sphérique à $E=33$ eV	185

Introduction

Bien qu'étudié depuis le milieu des années 60, le claquage optique d'un solide est encore aujourd'hui défini de façon assez floue comme une modification irréversible et macroscopique induite par un champ lumineux suffisamment intense. L'histoire des recherches sur ce phénomène est étroitement associée à l'invention et à l'évolution des lasers, seules sources optiques permettant d'atteindre les intensités auxquelles il se manifeste. Il est important de distinguer le claquage optique dit extrinsèque, provoqué par l'absorption d'énergie par des défauts du solide, tels que des impuretés, des inclusions, ou des défauts ponctuels, du claquage intrinsèque, lié à l'interaction du laser avec le solide "parfait".

Ce phénomène se produit évidemment dans tout type de solide. Son étude est particulièrement intéressante dans les diélectriques à grande bande interdite, et pour des énergies de photon pour lesquelles ces solides sont transparents. En effet, ces conditions présentent un intérêt non seulement d'ordre fondamental, qui a motivé le travail présenté dans ce manuscrit, mais également d'ordre appliqué : avec le développement de lasers de plus en plus puissants, l'optimisation de la résistance aux forts flux lumineux de ces solides a une importance considérable, car ils sont largement utilisés pour leurs propriétés de transparence dans la fabrication d'éléments optiques. Une image de dommages produits à la surface d'un diélectrique par focalisation d'un laser femtoseconde infrarouge intense est présentée sur la figure 1.

Deux questions sont à élucider concernant le claquage optique intrinsèque des diélectriques :

1- A moins de considérer un rayonnement dans l'infrarouge lointain ($\lambda \gtrsim 10 \mu m$, $\omega \approx \omega_{phonon}$), le champ électromagnétique se couple essentiellement aux électrons. Or, dans ces solides, le spectre d'excitation des électrons présente une bande interdite E_g , entre la bande de valence et la bande de conduction, qui va d'environ 5 eV (diamant) à un dizaine d'eV (SiO_2 , Al_2O_3). Lorsque l'énergie $\hbar\omega$ des photons est inférieure à E_g , le transfert d'énergie du champ électromagnétique

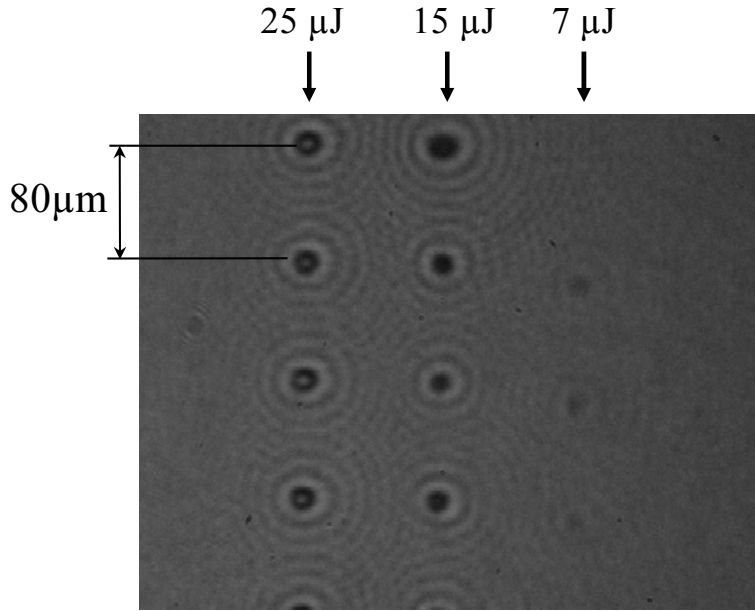


FIG. 1: Image de dommages produits par un laser infrarouge (800 nm) femtoseconde (60 fs) intense sur une surface de quartz, pour différentes énergies d'impulsion laser. Obtenue par imagerie optique en transmission.

vers les électrons, qui passe par la création de paires électron de conduction - trou de valence, se fait donc nécessairement par des processus non-linéaires. Quels sont-ils et comment peut-on les décrire ?

2- Comment l'excitation électronique ainsi engendrée aboutit-elle à une destruction du solide ?

Concernant la première de ces deux questions, deux mécanismes sont généralement envisagés. Le claquage optique se produit à des intensités telles que les électrons de valence peuvent absorber simultanément plusieurs photons et être ainsi injectés dans la bande de conduction. Cette *absorption multiphotonique* a été largement étudiée dans les atomes [1]. Pourtant, de nombreux modèles considèrent qu'elle ne joue qu'un rôle secondaire dans le claquage optique, et que l'excitation électronique est essentiellement générée par un processus appelé *avalanche électronique*, se déclenchant de façon très violente à une intensité seuil. Ce second mécanisme d'excitation suppose la présence *préalable* d'une densité d'électrons non-nulle dans la bande de conduction. Nous verrons que ces électrons acquièrent une énergie cinétique qui dépend de la compétition entre les gains d'énergie dus au champ laser et les pertes induites par les processus de relaxation, notamment associés au couplage avec le réseau cristallin (couplage électron-phonon). Si un

électron atteint ainsi une énergie suffisamment élevée, il peut effectuer une collision avec un électron de valence, au cours de laquelle ce dernier se trouve injecté en bande de conduction : ce processus est appelé ionisation par impact. Ce nouvel électron va à nouveau être accéléré par le champ laser, éventuellement effectuer une nouvelle ionisation par impact, et ainsi de suite : l'avalanche électronique est la multiplication temporellement exponentielle du nombre d'électrons de conduction résultant de ce processus récurrent. Son efficacité est déterminée d'une part par l'énergie cinétique acquise par les électrons dans le champ laser, et d'autre part par l'efficacité de l'ionisation par impact. La question de l'importance relative de l'absorption multiphotonique et de l'avalanche électronique a toujours été au centre des recherches sur le claquage optique des diélectriques. C'est également à cette question que nous nous sommes intéressés dans ce travail de thèse, dans le cas d'impulsions laser pico- ou sub-picosecondes situées dans le proche infrarouge (790 nm).

Pour ce régime d'impulsions courtes, la question du mécanisme par lequel l'excitation électronique créée par le laser aboutit à la destruction du solide (question 2- ci-dessus) reste également ouverte aujourd'hui. On peut penser à un mécanisme purement thermique. En effet, qu'ils soient générés par absorption multiphotonique ou par avalanche électronique, les électrons de conduction absorbent de l'énergie dans le champ laser. Du fait du couplage avec le réseau cristallin, une partie de cette énergie est transférée aux ions sous forme d'un mouvement de vibration. Lorsque la densité d'électrons excités est élevée, l'élévation de température de réseau qui en résulte peut devenir suffisante pour induire une transformation de phase ou une sublimation du solide. Néanmoins, d'autres processus de destruction peuvent être envisagés, tels qu'une explosion coulombienne (mise en évidence dans les agrégats [2]), une perte de stabilité due aux ruptures de liaisons covalentes causées par l'excitation électronique [3], ou encore la formation d'une onde de choc due à la dilatation engendrée par la formation ultra-rapide de défauts ponctuels. Si les expériences que nous avons réalisées permettent de déterminer comment l'excitation électronique est générée, elles ne permettent pas réellement de trancher entre ces différents processus.

Jusqu'au début des années 80, la seule démarche expérimentale adoptée pour étudier les mécanismes d'excitation électronique par laser dans les diélectriques a consisté à mesurer le flux d'énergie à partir duquel se produit le claquage - ou seuil de dommage- en fonction de différents paramètres, tels que la durée d'impulsion laser ou la fréquence du rayonnement. Le premier point faible de ces expériences est lié au fait qu'il est très difficile de déterminer si le claquage observé

est intrinsèque ou extrinsèque. Ensuite, du fait de leur caractère macroscopique et *post-mortem*, ces mesures ne fournissent qu’une information très indirecte sur les processus d’excitation électronique sous-jacents. Elles doivent de ce fait être interprétées au moyen de modèles faisant souvent intervenir de nombreux paramètres inconnus. Cette approche du problème peut ainsi mener à des conclusions erronées sur les mécanismes d’excitation électronique, comme va nous le démontrer un bref historique des travaux réalisés depuis la fin des années 60 avec des impulsions laser de quelques dizaines de picosecondes à quelques nanosecondes.

Dans les années 1930, une démarche expérimentale analogue avait été utilisée par Von Hippel [4] pour étudier le claquage des isolants *en champ électrique statique*. Ce travail suggérait que le claquage diélectrique des halogénures d’alcalins était dû à une avalanche électronique. Quarante ans plus tard, Yablonovitch [5] réalisa des mesures de seuils de dommage par laser dans une dizaine d’halogénures d’alcalins. Il montra que pour tous ces solides, les amplitudes de champ électrique correspondant à ces seuils étaient très proches des champs statiques de claquage obtenus par Von Hippel. Pour expliquer cette similitude, Yablonovitch et Bloembergen [6, 7] proposèrent une première théorie élémentaire d’avalanche électronique induite par laser, qui permettait également de reproduire qualitativement l’évolution de ces seuils avec la fréquence laser et la durée d’impulsion. Dans ce modèle, une très faible densité initiale d’électrons de conduction, de l’ordre de 10^8 cm^{-3} , était supposée suffire pour initier une avalanche, ces premiers électrons provenant par exemple de l’ionisation de défauts ou d’impuretés, ou d’une faible absorption multiphotonique par les électrons de valence. En 1978, dans un article de revue [8] effectuant une comparaison entre l’ensemble des mesures de seuil réalisées dans les diélectriques, et les résultats du modèle de Yablonovitch et Bloembergen, Smith concluait que les mécanismes fondamentaux du claquage optique intrinsèque pouvaient être considérés comme bien compris : pour $\hbar\omega < E_g/2$, l’avalanche apparaissait comme le mécanisme dominant d’excitation électronique. En revanche, pour $\hbar\omega \geq E_g/2$, l’absorption à deux photons semblait suffisamment efficace pour l’emporter sur l’avalanche.

Tout ceci fut totalement remis en cause dès le début des années 80 par de nouvelles mesures de seuil de dommage très minutieuses par Van Stryland *et al* [9]. Ce travail démontra qu’à quelques rares exceptions près, les mesures réalisées avant 1980 correspondaient à des seuils extrinsèques des solides, et établit une dépendance en $\sqrt{\tau}$ du seuil de dommage intrinsèque avec la durée τ de l’impulsion. Cette loi d’évolution a depuis été observée dans de nombreux diélectriques pour des impulsions de 100 ps à 10 ns [10]. Selon certains auteurs, elle est imposée

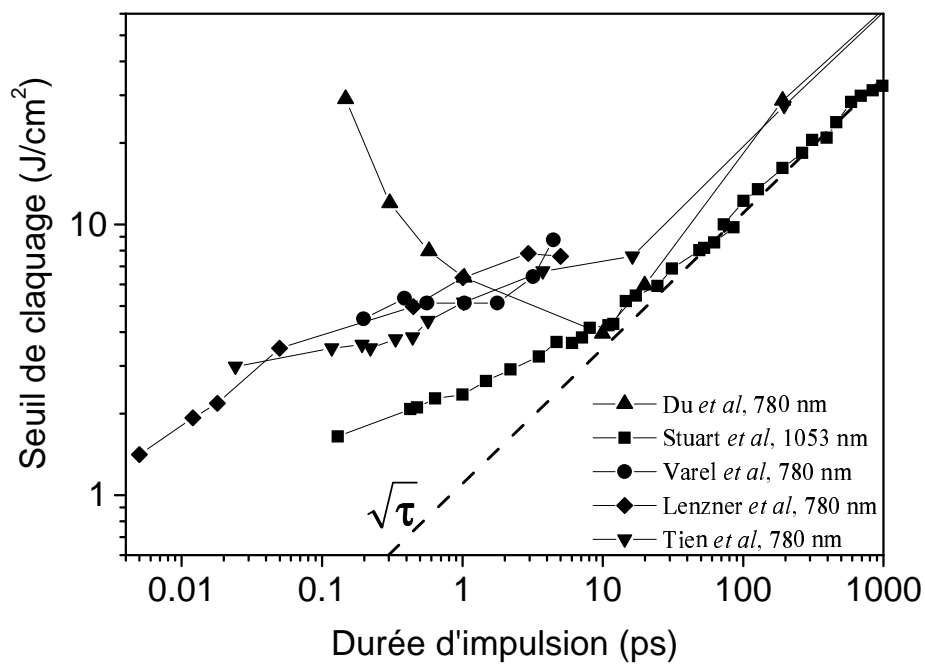
par la diffusion de la chaleur pendant la durée de l’impulsion [11] : dans ce cas, il est clair que la mesure du seuil de dommage en fonction de τ ne fournit aucune information sur le mécanisme d’excitation électronique par le laser.

Au milieu des années 80, une équipe de chercheurs américains [12, 13, et références de ces articles de revue] adopta une approche expérimentale originale du problème, moins ambiguë et plus directe que les mesures de seuil de dommage. Des mesures de signal photoacoustique et de luminescence sur des diélectriques excités par laser leur ont permis d’accéder simultanément à l’énergie absorbée et à la densité d’excitation. En mesurant ces quantités en fonction de l’intensité laser, ils ont pu démontrer l’absence d’avalanche électronique et conclure sur le rôle largement prédominant de l’absorption multiphotonique dans le claquage optique pour des processus à quatre photons ($3\hbar\omega < E_g \leq 4\hbar\omega$). Ils ont également établi que l’endommagement du solide est dû à une fusion locale, induite par le transfert d’énergie très efficace des électrons de conduction vers le réseau.

Depuis le milieu des années 90, les seuils de dommage de différents diélectriques ont été mesurés pour des durées d’impulsion de plus en plus courtes, allant jusqu’à 5 fs. Une déviation de la loi en $\sqrt{\tau}$ a ainsi été mise en évidence pour $\tau \lesssim 10$ ps [14–18]. Afin d’illustrer ce point, la figure 2 présente un bilan des principales mesures réalisées sur la silice (α - SiO_2) dans ce régime d’impulsions ”ultra-courtes”. Bien que les tendances obtenues dans ces différentes études soient à peu près les mêmes (excepté [14]), la barre d’erreur autour de la tendance moyenne est extrêmement grande, et les valeurs absolues sont peu reproductibles. Ce problème de reproductibilité est vraisemblablement dû en partie au fait que le seuil de dommage est souvent défini de façon subjective : il n’existe pas de critère de dommage universellement utilisé (Cf. tableau de la figure 2).

Comme nous le verrons, cette évolution du seuil pour $\tau \lesssim 10$ ps a été interprétée au moyen d’un modèle qui accorde un rôle largement prédominant à l’avalanche électronique, l’absorption multiphotonique intervenant seulement pour fournir les premiers électrons de conduction nécessaires au déclenchement de cette avalanche [11]. Le débat sur l’importance relative de ces deux mécanismes d’excitation s’est ainsi trouvé relancé pour ces impulsions ultra-courtes [14–21]. Les seules observations en faveur de ce modèle sont ces mesures de seuil : nous avons donc cherché une approche expérimentale différente, permettant de vérifier de façon beaucoup plus directe l’éventuelle existence d’une avalanche électronique.

Cette approche est fondée sur une technique pompe-sonde récemment mise au point [22–24], l’interférométrie fréquentielle, qui est particulièrement adaptée à



Référence	Diagnostic de claquage	Nb de tirs laser par site
Du <i>et al</i>	Emission de plasma	1 tir
Stuart <i>et al</i>	Microscope de Nomarski	600 tirs
Varel <i>et al</i>	Microscope de Nomarski et émission de plasma	1 tir
Lenzner <i>et al</i>	Volume ablaté, mesuré par microscopie électronique	50 tirs
Tien <i>et al</i>	Microscope de Nomarski	1 tir

FIG. 2: Comparaison, en échelle log-log, des mesures de seuils de dommage dans $a\text{-SiO}_2$ réalisées par différents groupes depuis 1994, et des techniques utilisées pour ces mesures. La loi en $\sqrt{\tau}$ est représentée en tirets : on observe une déviation par rapport à cette loi pour $\tau \gtrsim 10$ ps.

l'étude résolue en temps des diélectriques excités par laser [25–27]. Cette technique permet de suivre temporellement les modifications d'indice de réfraction consécutives à l'excitation du solide par une impulsion laser intense. Ces variations d'indice donnent accès à la densité de paires électron-trou créées par cette impulsion. La mesure de cette densité d'excitation en fonction de différents paramètres, tel que l'intensité laser, à la fois en-dessous et au-dessus du seuil de claquage, va nous permettre de déterminer les mécanismes d'injection de porteurs par un champ laser de longueur d'onde 790 nm ($\hbar\omega = 1.57$ eV, fondamental d'un laser Ti-Sa), pour des impulsions de durées comprises entre quelques dizaines de fs et quelques ps. Cette approche peut être qualifiée de phénoménologique : elle permet de dire si une avalanche se produit ou non, mais elle ne permet pas de comprendre pourquoi, en terme de processus *microscopiques*. La réponse à cette question passe en effet par une étude des processus de relaxation électronique dans la bande de conduction (ionisation par impact, couplage électron-phonon). L'étude de ces processus est d'autant plus importante qu'ils jouent un rôle déterminant non seulement dans le claquage optique, mais plus généralement dans tout phénomène impliquant une excitation électronique dans un isolant, comme par exemple la création de défauts par irradiation par un rayonnement ionisant.

Nous avons donc réalisé une seconde expérience pompe-sonde, qui permet de suivre dans le temps la relaxation d'électrons injectés avec un excès d'énergie dans la bande de conduction. Il s'agit d'une expérience de photoémission résolue en temps : elle consiste à mesurer la distribution en énergie des électrons qui, après avoir été injectés en bande de conduction par une impulsion pompe et avoir commencé à relaxer, ont absorbé un photon sonde et sont sortis du solide. Cette technique est utilisée depuis le début des années 80 pour étudier la relaxation des électrons dans les solides, et plus particulièrement la dynamique d'électrons excités dans des états de surface [28]. Soulignons qu'il ne s'agit pas ici d'induire un claquage du solide avec le laser, mais seulement de tirer parti de la très bonne résolution temporelle que permettent d'obtenir les impulsions femtosecondes.

La particularité de cette seconde expérience réside dans l'utilisation d'impulsions UV (≈ 40 eV) femtosecondes (≈ 60 fs) comme *pompe*. Ces impulsions nous ont permis d'injecter des électrons de valence dans la bande de conduction, avec une énergie suffisamment élevée pour que l'ionisation par impact contribue à la relaxation. De cette façon, nous avons pu étudier expérimentalement l'efficacité de ce processus, qui est comme nous l'avons vu au centre du phénomène d'avalanche électronique. Les taux d'ionisation par impact mesurés par cette expérience permettent une compréhension des résultats obtenus par interférométrie fréquentielle

en terme de processus élémentaires dans la bande de conduction.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous présenterons les principaux processus élémentaires se produisant dans un isolant excité par un champ laser intense, et nous décrirons brièvement les théories utilisées pour les traiter. Dans la deuxième partie, nous verrons comment l'interférométrie fréquentielle nous a permis de déterminer les mécanismes d'excitation électronique impliqués dans le claquage optique des solides diélectriques. Enfin, l'expérience de photoémission résolue en temps, réalisée sur SiO_2 , fera l'objet du troisième et dernier chapitre. Ce manuscrit comporte six annexes, qui discutent plus en détails certaines techniques expérimentales ou numériques utilisées au cours de ce travail.

Toutes les expériences présentées ici ont été réalisées sur le laser LUCA du CEA / DRECAM, qui délivre des impulsions de 50 mJ et 60 fs, à une longueur d'onde de 790 nm et une cadence de 20 Hz.

Bibliographie

- [1] M. Gavrilă, ed., *Atoms in Intense Laser Fields*, (San Diego), Academic press, 1992.
- [2] M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, and M. Schmidt, "Explosion dynamics of rare gaz clusters in strong laser fields," *Phys. Rev. Lett.* **80**, p. 261, 1998.
- [3] R. Dreyfus, R. Kelly, and R. Walkup, "Laser-induced fluorescence studies of excimer laser ablation of Al₂O₃," *Appl. Phys. Lett.* **49**, p. 1478, 1986.
- [4] A. Von Hippel, "Electric breakdown of solid and liquid insulators," *J. Appl. Phys.* **8**, p. 815, 1937.
- [5] E. Yablonovitch, "Optical dielectric strength of alkali-halide crystals obtained by laser-induced breakdown," *Appl. Phys. Lett.* **19**, p. 495, 1971.
- [6] E. Yablonovitch and N. Bloembergen, "Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent media," *Phys. Rev. Lett.* **29**, p. 907, 1972.
- [7] N. Bloembergen, "Laser-induced electric breakdown in solids," *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10**, p. 375, 1974.
- [8] W. Smith *Opt. Eng.* **17(5)**, p. 489, 1978.
- [9] E. Van Stryland, M. Soileau, A. Smirl, and W. Williams, "Pulse-width and focal-volume dependence of the laser-induced breakdown," *Phys. Rev. B* **23**, p. 2144, 1981.
- [10] J. Campbell, F. Rainer, M. Kozłowski, C. Wolfe, L. Thomas, and F. Milano-vich, "Damage resistant optics for a mega-joule solid-state laser," *SPIE proc.* **1441**, p. 444, 1990.
- [11] B. Stuart, D. Feit, S. Herman, A. Rubenchik, B. Shore, and M. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. B* **53**, p. 1749, 1996.
- [12] S. Jones, P. Braunlich, R. Casper, X. Shen, and P. Kelly, "Recent progress on laser-induced modifications and intrinsic bulk damage of wide-gap optical materials," *Opt. eng.* **28**, p. 1039, 1989.
- [13] E. Cartier, D. Arnold, D. Dimaria, M. Fischetti, P. Braunlich, S. Jones, X. Shen, R. Casper, and P. Kelly, "Dielectric breakdown in wide-bandgap insulators at DC and optical frequencies," *Rev. Sol. Stat. Sc.* **5**, p. 531, 1991.
- [14] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, "Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs," *Appl. Phys. Lett.* **64**, p. 3071, 1994.

- [15] B. Stuart, M. Feit, A. Rubenchick, B. Shore, and M. Perry, "Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses," *Phys. Rev. Lett.* **74**, p. 2248, 1995.
- [16] H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, R. Herrmann, F. Noack, and E. Campbell, "Laser-induced damage in SiO₂ and CaF₂ with picosecond and femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. A* **62**, p. 293, 1996.
- [17] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond optical breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. Lett.* **80**, p. 4076, 1998.
- [18] A. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou, "Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration," *Phys. Rev. Lett.* **82**, p. 3883, 1999.
- [19] M. Li, S. Menon, J. Nibarger, and G. Gibson, "Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics," *Phys. Rev. Lett.* **82**, p. 2394, 1999.
- [20] G. Petite, S. Guizard, P. Martin, and F. Quéré, "Comment on "ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics"," *Phys. Rev. Lett.* **83**, p. 5182, 1999.
- [21] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon, "Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses," *Phys. Rev. B* **61**, p. 11 437, 2000.
- [22] B. Colombeau, T. Dohnalik, and C. Froehly, "Temporal analog of young experiment," *Acta Physica Polonica A* **78**, p. 85, 1990.
- [23] E. Tokunaga, A. Terasaki, and T. Kobayashi, "Frequency-domain interferometer for femtosecond time-resolved phase spectroscopy," *Opt. Lett.* **17**, p. 1131, 1992.
- [24] J.-P. Geindre, P. Audebert, A. Rousse, F. Fallières, J.-C. Gauthier, A. Mysyrowicz, A. Dos Santos, G. Hamoniaux, and A. Antonetti, "Frequency domain interferometer for measuring the phase and amplitude of a femtosecond pulse probing a laser-produced plasma," *Opt. Lett.* **19**, p. 1997, 1994.
- [25] P. Daguzan, "Dynamique ultra-rapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite," *Thèse de l'Université Paris 6*, 1996.
- [26] P. Audebert, P. Daguzan, A. Dos Santos, J.-C. Gauthier, J.-P. Geindre, S. Guizard, G. Hammoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti, "Space-time observation of an electron gas in SiO₂," *Phys. Rev. Lett.* **73**, p. 1990, 1994.

- [27] P. Martin, S. Guizard, P. Daguzan, G. Petite, P. D'Oliveira, P. Meynadier, and M. Perdrix, "Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals," *Phys. Rev. B* **55**, p. 5799, 1997.
- [28] R. Haight, "Electron dynamics at surfaces," *Surface Science reports* **21**, pp. 275–325, 1995.

Chapitre 1

Processus élémentaires dans un isolant excité par un champ laser intense

Ce chapitre présente les processus physiques élémentaires qui se produisent dans un diélectrique excité par un champ électromagnétique intense, dans le cas où les photons ont une énergie inférieure à la bande interdite. Le premier stade de l'interaction entre le solide et le champ est alors l'absorption simultanée de plusieurs photons par les électrons de valence, ou absorption multiphotonique. Nous présenterons ce type de transition à partir du phénomène d'ionisation multiphotonique d'un atome, qui est fortement analogue à l'absorption multiphotonique dans un solide. Les processus qui déterminent la dynamique, dans le champ laser, des électrons ainsi injectés dans la bande de conduction seront ensuite détaillés. Certains de ces processus sont de façon plus générale responsables de la relaxation des excitations électroniques dans les isolants.

1.1 Absorption multiphotonique dans un atome

Les phénomènes d'interaction entre matière et rayonnement dépendant linéairement du champ électromagnétique ne constituent que le premier terme d'une série en puissances de ce champ. Les termes suivants de cette série correspondent à des processus dits multiphotoniques. L'étude expérimentale de ces processus a

commencé après l'invention des lasers, qui seuls permirent d'atteindre les intensités lumineuses nécessaires à leur mise en évidence (typiquement de l'ordre de quelques MW/cm^2). L'optique non-linéaire est probablement le plus développé des nouveaux domaines de la physique ouverts par ces recherches.

Nous nous intéressons ici à la transition qu'effectue un électron entre deux niveaux d'énergie E_i et E_f par l'absorption simultanée de plusieurs photons d'énergie $\hbar\omega < E_f - E_i$. Ce processus d'absorption multiphotonique a été largement étudié dans les atomes [1]. Le cas des solides est généralement traité de façon analogue, et c'est donc avec les atomes que nous allons présenter succinctement ce phénomène. Bien que les transitions multiphotoniques entre deux niveaux d'énergie discrets soient bien sûr possibles, nous considérons ici le cas où l'état final se situe dans le continuum (Cf. figure 1.1 (a)). Ce type particulier de transition entraîne une ionisation de l'atome, dite multiphotonique.

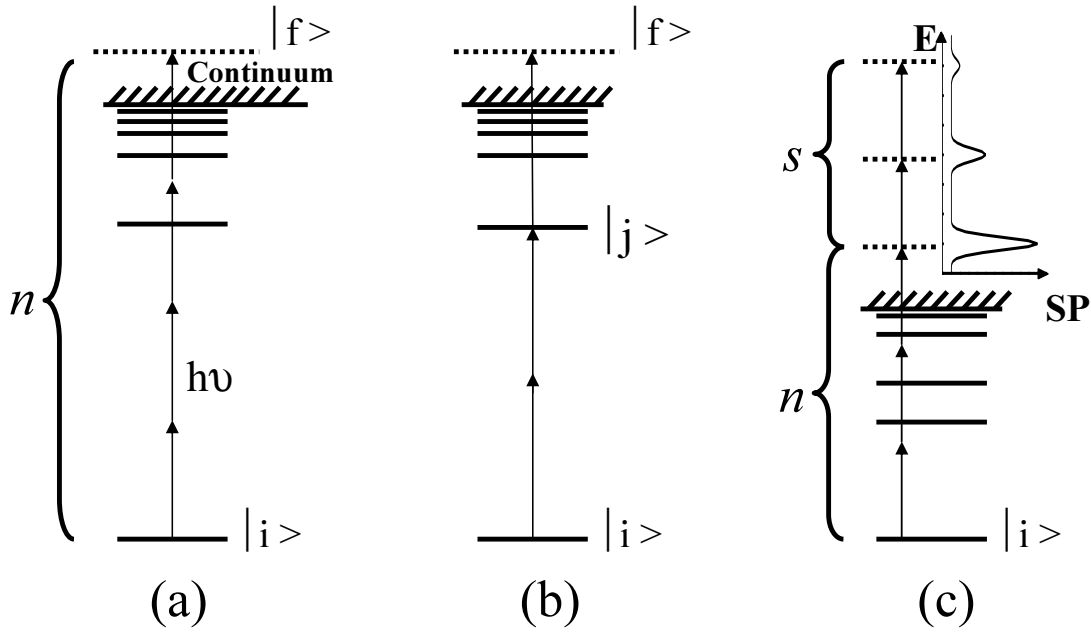


FIG. 1.1: Représentation schématique d'une ionisation multiphotonique. (a) Cas d'une transition non-résonante, (b) Transition résonante (résonance dite intermédiaire). (c) Illustration du phénomène "d'ionisation au-dessus du seuil" (ATI), où l'électron absorbe plus de photons que le minimum nécessaire à l'ionisation. L'allure typique d'un spectre de photoélectrons (SP) généré par ATI en régime perturbatif est également représentée.

L'ordre des processus multiphotoniques qui entrent en jeu lors de l'excitation d'un atome par un laser est d'autant plus élevé que le rapport de l'amplitude

du champ électrique du laser sur le champ électrique existant au sein de l'atome est grand. Ce dernier est typiquement de l'ordre de $E_{ua} = 5.14 \cdot 10^9$ V/cm (unité atomique de champ électrique). Sachant que l'amplitude E du champ électrique d'un laser d'intensité I vaut $E(V/cm) = 27.4 \cdot \sqrt{I (W/cm^2)}$, le rapport E/E_{ua} est de quelques pour-milles pour $I=10^{12}$ W/cm², et atteint 1 pour $I \approx 3 \cdot 10^{16}$ W/cm².

Avant de décrire les différents régimes d'ionisation multiphotonique, nous définissons le déplacement lumineux des niveaux d'énergie d'un atome, ou effet Stark dynamique, et l'énergie pondéromotrice d'un électron dans le champ laser.

1.1.1 Déplacement lumineux des niveaux d'énergie et énergie pondéromotrice

Il est bien connu que les niveaux d'énergie d'un atome se trouvent déplacés lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique statique (effet Stark). De façon analogue, les niveaux d'énergie d'un atome placé dans un champ électromagnétique sont déplacés d'une valeur qui dépend de l'amplitude du champ : cet effet est appelé effet Stark dynamique.

Soulignons que dans une approche où à la fois l'atome et le champ sont traités quantiquement, ce ne sont pas les niveaux de l'atome qui se trouvent déplacés, mais les niveaux du système complet "atome+champ quantifié", sous l'effet du couplage entre ces deux sous-systèmes. Les états propres perturbés sont des états mixtes "atome+champ", et non des produits tensoriels d'états de chaque sous-système : on parle d'atome habillé par le champ laser [2].

Ce déplacement prend une forme très simple pour les niveaux du continuum, ainsi que pour les états de Rydberg de l'atome, faiblement liés. Dans ce cas, de façon très intuitive, le déplacement Stark est positif et donné en première approximation par l'énergie cinétique moyenne d'oscillation de l'électron, considéré comme libre, dans le champ électromagnétique. Cette énergie U_p , appelée énergie pondéromotrice, est donnée par :

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2} \quad (1.1)$$

où E est l'amplitude du champ électrique de l'onde, et ω sa pulsation. En unités utiles, U_p est donnée par : $U_p(eV) = 8.9 \cdot 10^{-14} \times I (W/cm^2) \times \lambda^2 (\mu m^2)$. A $\lambda = 800$ nm, on a $U_p = 1$ eV pour $I \approx 1.7 \cdot 10^{13}$ W/cm².

Le déplacement Stark des niveaux plus profonds de l'atome est généralement bien plus petit qu' U_p , du fait des moments dipolaires plus faibles de ces états. Une conséquence directe et importante est que le potentiel d'ionisation I_p d'un atome (énergie à fournir pour ioniser une fois l'atome) plongé dans un champ laser intense est augmenté d'une énergie de l'ordre de U_p .

1.1.2 Régime perturbatif

Lorsque $U_p \ll \hbar\omega < I_p$, le déplacement lumineux des niveaux d'énergie peut être négligé. On distingue alors les transitions multiphotoniques non-résonantes (Cf. figure 1.1 (a)) des transitions résonantes (Cf. figure 1.1 (b)), pour lesquelles il existe un état $|\varphi_k\rangle$ de l'atome non-perturbé, distinct de l'état final, vérifiant $E_k = E_i + k\hbar\omega$, où E_i est l'énergie de l'état initial. On parle dans ce cas de résonance intermédiaire.

Les transitions non-résonantes peuvent se traiter par la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas non-nul. Cette théorie permet de généraliser la règle d'or de Fermi au cas des transitions à n photons, la probabilité de transition par unité de temps entre deux états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ étant donnée par [3] :

$$w_n = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{n-1}} \frac{\langle i | H_{e-ch} | \varphi_1 \rangle \dots \langle \varphi_{n-1} | H_{e-ch} | f \rangle}{(E_i + \hbar\omega - E_{\varphi_1}) \dots (E_i + (n-1)\hbar\omega - E_{\varphi_{n-1}})} \right|^2 \cdot \delta(E_f - n\hbar\omega - E_i) \quad (1.2)$$

Les états $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_{n-1}\rangle$ désignent les $n-1$ états intermédiaires de la transition, qui peuvent être n'importe quel état propre de l'atome non perturbé. H_{e-ch} est l'hamiltonien de couplage entre atome et champ, et est proportionnel à l'amplitude E du champ électrique du laser. Ainsi, w_n est proportionnel à E^{2n} , et varie donc en I^n , où I est l'intensité du laser. On définit la section efficace généralisée, de dimensions $L^{2n}T^{n-1}$ par :

$$\sigma_n = \frac{w_n}{F^n} \quad (1.3)$$

où $F = I/\hbar\omega$ est le flux de photons. L'expérience montre que l'ordre de grandeur de σ_n est donné par [4] :

$$\sigma_n = 10^{16} \cdot 10^{-(32 \pm 1) \cdot n} (cm^{2n} \cdot s^{n-1}) \quad (1.4)$$

Lorsqu'il existe une résonance intermédiaire, le dénominateur de l'équation (1.2) s'annule, et cette expression de w_n diverge. La théorie des perturbations à l'ordre le plus bas non-nul ne peut donc plus être utilisée dans le cas des transitions résonantes. Dans cette situation, la probabilité de transition w_n ne varie plus simplement en F^n : l'intensité du champ influe sur le déplacement Stark, donc sur l'écart à la résonance exacte, et la dépendance en champ est par conséquent beaucoup plus complexe [5].

La mesure des spectres de photoélectrons émis lors de l'irradiation d'un atome par un champ laser intense a montré que l'électron peut absorber plus de photons que le minimum $n = \langle I_p / \hbar\omega \rangle + 1$ nécessaire¹ pour ioniser l'atome (Cf. figure 1.1 (c)) : ce phénomène, très étudié depuis le début des années 80 [6, 7], est appelé ionisation au-dessus du seuil (Above Threshold Ionization, ATI). Dans le régime perturbatif, le spectre de photoélectron obtenu consiste en une série de pic séparés de $\hbar\omega$, d'amplitude décroissante avec l'ordre $n + s$ du processus multiphotonique. On a de plus $w_n \gg w_{n+1} \gg \dots$: le taux d'ionisation total est donc dominé par le premier terme, et varie par conséquent en I^n , malgré l'existence de processus d'ordres plus élevés.

1.1.3 Régime non-perturbatif

Lorsque $U_p \approx \hbar\omega < I_p$, les déplacements lumineux des états faiblement liés et des états du continuum deviennent de même ordre que l'énergie du photon : ces déplacements induisent inévitablement des résonances dans les processus multiphotoniques. La distinction entre ionisation résonante et non résonante perd alors évidemment toute signification. On parle de résonance induite par déplacement lumineux.

Dans ce régime, les caractéristiques des pics d'ATI précédemment décrites se trouvent modifiées. Les premiers pics peuvent se trouver fortement atténués, voire disparaître totalement : ceci est une conséquence directe de l'augmentation du potentiel d'ionisation de l'atome (de l'ordre de $U_p \approx \hbar\omega$), qui rend ces transitions énergétiquement impossibles. De plus, l'intensité des différents pics n'est plus nécessairement une fonction décroissante de l'ordre $n + s$ de la transition, et ne suit plus la loi perturbative en puissance de l'intensité lumineuse.

¹ $\langle \rangle$ désigne la partie entière.

1.1.4 Régime tunnel

Pour des intensités telles que $U_p \gg I_p$, l'ionisation est mieux décrite par un processus d'ionisation tunnel qu'en termes de processus multiphotonique [8]. Pour le voir, considérons la barrière de potentiel à une dimension résultant de la superposition du champ atomique et du champ électrique E du laser au maximum du cycle optique (Cf. figure 1.2).

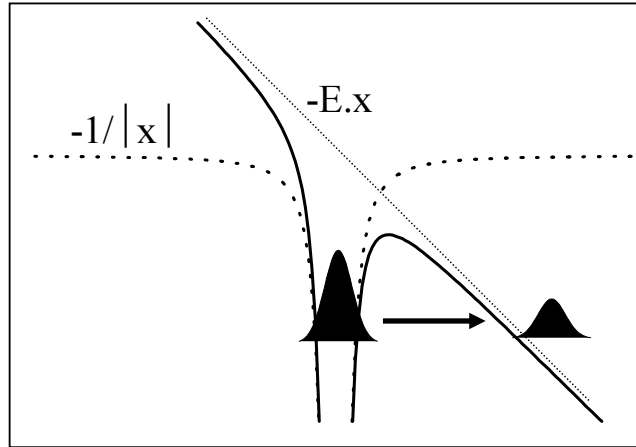


FIG. 1.2: Potentiel électrostatique auquel est soumis l'électron, tracé selon la direction du champ électrique du laser, au moment où ce champ est maximum, dans le régime $U_p \gg I_p$. Ce potentiel résulte de la superposition du potentiel de l'atome (en tirets) et de celui du laser (en pointillés).

La largeur de cette barrière est de l'ordre de $l = I_p/eE$, et la vitesse de l'électron a pour ordre de grandeur $v = \sqrt{2I_p/m}$. Pour que l'électron ait une probabilité non-négligeable de traverser la barrière de potentiel par effet tunnel au cours d'un demi cycle optique, de durée $T/2$ ("durée de vie" de la barrière), il est nécessaire que $l/v \ll T/2$. On peut vérifier que cette condition se ramène à :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \ll 1 \quad (1.5)$$

γ est appelé paramètre d'adiabacité de Keldysh [8]. A titre d'exemple, dans le cas de l'hydrogène ($I_p = 13.6 \text{ eV}$), on a $\gamma \approx 1$ pour une intensité laser I d'environ $1.2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ lorsque $\lambda = 800 \text{ nm}$.

Dans ce régime, la probabilité pour l'atome d'être ionisé peut être évaluée en considérant le champ électrique instantané $E(t)$ du laser comme statique, et en

calculant à chaque instant la probabilité par unité de temps qu'a l'électron de franchir par effet tunnel la barrière de potentiel correspondant à ce champ statique. On peut montrer que [9] :

$$w_{\text{tunnel}} = A \cdot \frac{I_p^{5/2}}{E(t)} \cdot \exp\left(-B \cdot \frac{I_p^{3/2}}{E(t)}\right) \quad (1.6)$$

où A et B sont des constantes que nous n'explicitons pas ici. Ce taux d'ionisation est tracé en fonction de l'intensité sur la figure 1.3, pour $I_p = 13.6 \text{ eV}$, et pour des intensités telles que $\gamma(I) \leq 1$ à $\lambda = 800 \text{ nm}$. Nous avons également représenté sur cette figure la loi en I^9 attendue pour une ionisation (supposée non-résonante) par des photons d'énergie $\hbar\omega = 1.55 \text{ eV}$ ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $9 \times 1.55 > 13.6 \text{ eV}$) dans le régime perturbatif $U_p(I) \ll \hbar\omega$. On constate que le passage en régime tunnel se traduit par une saturation du taux d'ionisation par rapport à cette loi de puissance.

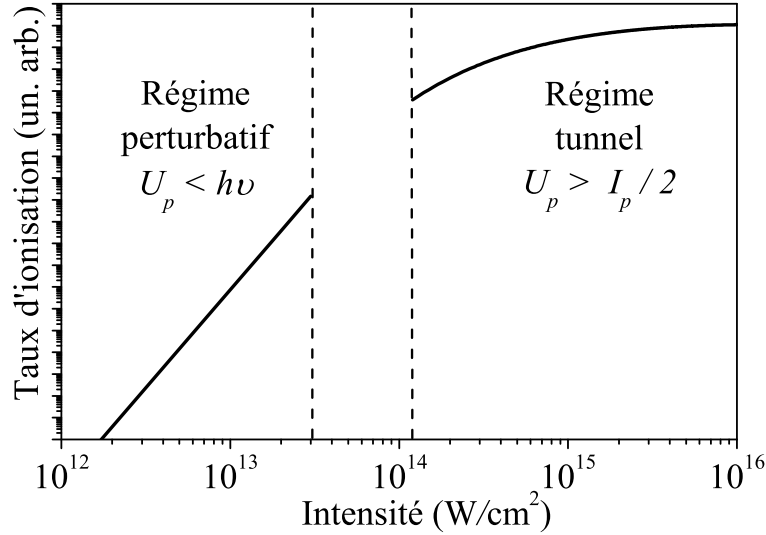


FIG. 1.3: Taux d'ionisation dw/dt en fonction de l'intensité dans les régimes perturbatif et tunnel, pour $I_p = 13.6 \text{ eV}$ et $\hbar\omega = 1.55 \text{ eV}$ ($\lambda = 800 \text{ nm}$). Dans le régime perturbatif, la transition est supposée non-résonante, et dw/dt évolue donc en I^9 . Dans le régime intermédiaire (non-perturbatif), dw/dt suit a priori une évolution plus complexe, qui n'est donc pas représentée.

L'interaction très fortement non-linéaire entre champ et atome dans ce régime tunnel donne lieu à une génération d'harmoniques d'ordres très élevés du laser : avec un laser infrarouge, des photons de plusieurs dizaines d'eV peuvent ainsi être générés. La focalisation d'un laser femtoseconde dans un gaz atomique à

des intensités telles que ce régime tunnel soit atteint constitue d'ailleurs le seul moyen aujourd'hui disponible pour produire des impulsions VUV (Vacuum Ultraviolet, $\hbar\omega \gtrsim 10$ eV) femtosecondes. Ces impulsions nous ont permis de réaliser l'expérience de photoémission résolue en temps décrite au chapitre 3. Le processus de génération d'harmoniques élevées en régime tunnel est brièvement décrit en annexe D.

Actuellement, des méthodes entièrement numériques sont utilisées pour l'étude de ces différents régimes d'interaction : elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps décrivant le mouvement de l'électron dans les champs du laser et de l'atome [10]. Les effets simultanés de ces deux champs sont ainsi traités de façon non-perturbative, ce qui a permis d'améliorer considérablement la description de ces processus non-linéaires.

1.2 Processus élémentaires dans la bande de conduction d'un isolant

Lorsqu'un isolant de bande interdite E_g est excité par un champ laser intense de pulsation ω telle que $\hbar\omega < E_g$, des électrons de valence peuvent être injectés dans la bande de conduction par absorption multiphotonique. Malgré une forte analogie avec l'ionisation multiphotonique d'un atome, plusieurs complications apparaissent par rapport à ce phénomène. La première provient naturellement du fait que la structure électronique d'un solide est plus complexe que celle d'un atome. Ensuite, les électrons de conduction n'oscillent pas librement dans le champ laser mais subissent de nombreuses collisions avec leur environnement. Par conséquent, leur énergie cinétique et le déplacement des niveaux d'énergie associé se sont pas simplement donnés par l'énergie pondéromotrice U_p : il n'est donc pas évident que les conditions de validité des différents régimes d'interaction (perturbatif, non-perturbatif, et tunnel) soient les mêmes que pour un atome. Néanmoins, on considère généralement que ces collisions n'ont pas d'influence sur la transition entre bande de valence et bande de conduction, et on décompose "l'histoire" des électrons en deux étapes. L'électron effectue d'abord une transition multiphotonique vers la bande de conduction, qui peut se traiter exactement de la même façon que dans les atomes. Une fois dans la bande de conduction, il évolue sous l'influence simultanée du champ laser et des différents processus de collision. Intéressons nous à présent à cette deuxième étape, c'est-à-dire à la dynamique d'un électron de conduction dans un solide diélectrique soumis à un

champ laser intense.

Cet électron est couplé aux vibrations de réseau. Comme nous allons le voir, ce couplage est très fort dans les isolants à grande bande interdite, et intervient de plusieurs façons. En présence d'un champ laser, les phonons permettent l'absorption et l'émission de photons par les électrons de conduction, en apportant la quantité de mouvement nécessaire à ces transitions [11, 12]. Une partie de l'énergie que gagnent ainsi les électrons dans le champ laser est ensuite transférée au réseau par émission de phonons. De façon plus générale, l'émission et l'absorption de phonons permettent aux électrons de conduction et au réseau de se mettre en équilibre thermodynamique après une excitation de nature quelconque. Enfin, dans certains isolants, ce couplage peut également être à l'origine d'une localisation des électrons de conduction et des trous de valence autour d'une déformation de réseau engendrée par ces porteurs eux-même : on parle alors d'auto-piégeage des porteurs [13].

Lorsqu'un électron de conduction a acquis dans le champ laser une énergie par rapport au bas de la bande au moins égale au gap du solide, un nouveau processus de relaxation intervient. En effet, il lui devient alors énergétiquement possible d'effectuer une collision avec un électron de valence, au cours de laquelle celui-ci se trouve injecté dans la bande de conduction. Cet électron génère ainsi un trou dans la bande de valence et un nouvel électron de conduction : ce processus est appelé ionisation par impact, et correspond au processus inverse d'une recombinaison Auger. L'ionisation par impact intervient également lorsqu'un électron de valence est directement injecté avec une énergie suffisamment élevée dans la bande de conduction, par exemple lors de l'absorption de photons UV ou X.

Quant aux collisions entre électrons de conduction, elles sont le plus souvent négligées dans les isolants à grande bande interdite, car le couplage électron-phonon est supposé prédominant. On peut considérer que cette approximation est justifiée jusqu'à des densités d'électrons de conduction de quelques 10^{18} cm^{-3} [11].

Nous allons présenter ici ces différents processus élémentaires de façon plus détaillée. Le tableau 1.4 récapitule les modèles et les approximations les plus souvent utilisés pour les traiter. Parmi ces approximations, les électrons de conduction sont généralement considérés comme libres. La bande de conduction est donc supposée parabolique et isotrope, essentiellement parce que la structure exacte de cette bande est assez mal connue dès lors que l'on s'éloigne de son minimum. Cette approximation simplifie également fortement le calcul des différents taux de collisions, dont certains peuvent alors être calculés analytiquement. L'effet du

Processus élémentaire	Modèles utilisés	Autres approximations usuelles
Couplage électron-phonon	<ul style="list-style-type: none"> • Prise en compte uniquement des modes optiques longitudinaux polaires et acoustiques longitudinaux (couplages les plus forts) • Perturbation au premier ordre (équation de Boltzmann) 	<ul style="list-style-type: none"> • Electron libre (bande parabolique sphérique) • Hypothèse de branches purement longitudinales ou transverses • Processus Umklapp négligés, ou pris en compte de façon phénoménologique.
Phonons optiques	Hamiltonien de Fröhlich	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisé sur toute la zone de Brillouin (valide pour q proche de 0 en toute rigueur) • Branche de dispersion considérée comme plate
Phonons acoustiques	Potentiel de déformation	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisé sur toute la zone de Brillouin (valide pour q proche de 0 en toute rigueur) • Branche de dispersion linéaire • Echange d'énergie négligé lors de la transition
Absorption par les porteurs libres	Modèle classique OU Modèle quantique (perturbation au second ordre)	<ul style="list-style-type: none"> • Electron libre • Couplage électron-phonon traité par les modèles donnés ci-dessus.
Ionisation par impact	Perturbation au premier ordre	<ul style="list-style-type: none"> • Bandes de conduction et de valence paraboliques sphériques • Approximation de voisinage de seuil lorsque la formule de Keldysh est utilisée • Pré-facteur souvent empirique (intégrales de recouvrement inconnues).
Collisions électron-électron en bande de conduction	Généralement négligées (valable pour les faibles densités d'excitation)	

FIG. 1.4: Récapitulatif des modèles et approximations généralement utilisés pour traiter les processus élémentaires dans la bande de conduction.

potentiel cristallin périodique sur la relation de dispersion des électrons est seulement pris en compte par l'utilisation d'une masse effective m^* , éventuellement différente de celle d'un électron libre. La même approximation est utilisée pour les trous de valence, dont la masse effective est généralement grande devant celle des électrons de conduction, car la bande de valence présente une dispersion plus faible que la bande de conduction [14–16]. Du fait de cette plus grande inertie, la dynamique de ces trous dans le champ laser n'est pas prise en compte : ils sont supposés ne jouer aucun rôle dans l'interaction laser-diélectrique.

1.2.1 Couplage électron-phonon

En 1928, dans son travail de thèse, Félix Bloch a démontré qu'un électron peut se déplacer sans résistance, *i.e.* avec une vitesse moyenne non-nulle, dans un réseau cristallin parfaitement périodique. Le libre parcours moyen d'un électron de conduction n'est donc pas déterminé par les chocs sur les atomes du solide, mais par l'interaction avec toute irrégularité dans la périodicité du potentiel. Les électrons sont diffusés par les défauts de structure, les impuretés présentes dans le matériau, et par les vibrations des ions (noyau+électrons de coeur) du réseau autour de leurs positions d'équilibre.

Ces vibrations influencent de façon cruciale les propriétés physiques d'un cristal. Le système d'ions en interaction est caractérisé par son spectre d'énergie d'excitation. Ce spectre prend une forme particulièrement simple dans l'approximation harmonique, qui consiste à considérer que les déplacements autour des positions d'équilibre sont suffisamment faibles pour que l'énergie d'interaction entre les ions puisse être développée au second ordre par rapport à ces déplacements. On peut alors décomposer l'hamiltonien du système en une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants. On montre ainsi que les énergies propres du système sont données par :

$$E \{n_{\vec{q},\lambda}\} = \sum_{\vec{q},\lambda} \hbar \omega_{\vec{q},\lambda} \cdot (n_{\vec{q},\lambda} + \frac{1}{2}) \quad (1.7)$$

où \vec{q} désigne un vecteur de l'espace réciproque situé dans la première zone de Brillouin, et λ un indice de branche, compris entre 1 et $3n$, où n est le nombre d'ions dans le motif cristallin. $\{n_{\vec{q},\lambda}\}$ désigne une famille d'entiers positifs ou nuls. Les $3n$ fonctions $\omega_{\vec{q},\lambda}$ de \vec{q} sont les relations de dispersion du système d'ions en interaction. Il s'agit des fréquences des modes propres du mouvement classique de

vibration du système. Ces fréquences sont données par les valeurs propres de la matrice dynamique¹ $D(\vec{q})$. Les $3n$ vecteurs propres $\vec{e}_{\vec{q},\lambda}$ de cette matrice (vecteurs de dimension $3n$) donnent les directions de polarisation des n ions de la maille pour les $3n$ modes de vecteur d'onde \vec{q} .

Dans un cristal avec un seul atome par maille, on observe uniquement des branches de dispersion dites acoustiques, caractérisées par le fait que $\omega_{\vec{q},\lambda} \rightarrow 0$ lorsque $|\vec{q}| \rightarrow 0$. Dès lors que le motif du cristal comporte plus de deux atomes, il apparaît des branches dites optiques, pour lesquels $\omega_{\vec{q},\lambda} \neq 0$. Ces branches correspondent en première approximation à des modes de vibration internes au motif cristallin, élargis par le couplage entre mailles du cristal, alors que les modes acoustiques correspondent plutôt à des modes de vibration collectifs du cristal. Les branches acoustiques sont toujours au nombre de trois, et les branches optiques au nombre de $3(n-1)$. Lorsque le vecteur d'onde \vec{q} est orienté selon une direction de haute symétrie du cristal, et seulement dans ce cas, deux modes (acoustiques ou optiques) sur trois sont purement transverses, le dernier étant purement longitudinal.

La relation (1.7) montre que l'énergie du système d'ions en interaction est la même que celle d'un ensemble de $\sum_{\vec{q},\lambda} n_{\vec{q},\lambda}$ particules sans interaction, avec $n_{\vec{q},\lambda}$ particules dans le mode de vibration \vec{q}, λ , d'énergie $\hbar\omega_{\vec{q},\lambda}$. Ces particules fictives sans interaction sont appelées phonons, et sont des bosons, puisque $n_{\vec{q},\lambda} \geq 2$ est autorisé. Les phonons apparaissent donc comme les excitations élémentaires du système d'ions en interaction, et sont au champ vectoriel du déplacement des ions ce que les photons sont au champ électromagnétique.

L'approche la plus souvent adoptée pour traiter l'interaction électron-phonon consiste à supposer que l'hamiltonien total du système électron + ions peut se décomposer de la façon suivante [17] :

$$H_T = H_{ph} + H_e + H_{e-i} \quad (1.8)$$

où H_{ph} est l'hamiltonien décrivant les phonons, dont les valeurs propres sont données par (1.7), $H_e = T_e + V_{e-e}$ comprend les termes d'énergie cinétique T_e et de répulsion coulombienne V_{e-e} des électrons, et H_{e-i} correspond au potentiel électrostatique d'interaction entre les électrons et les ions du réseau. On se place généralement dans l'approximation de l'ion rigide, qui consiste à considérer que les électrons de coeur suivent de façon adiabatique le mouvement des noyaux. Moyennant cette hypothèse, si V_α désigne le potentiel électrostatique créé par un ion α du réseau, on peut écrire :

¹Il s'agit d'une matrice $3n \times 3n$, qui est déterminée par le potentiel d'interaction entre les ions, et par la structure du cristal.

$$H_{e-i}(\vec{r}, \vec{R}_{n\alpha}) = \sum_{n,\alpha} V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha}) \quad (1.9)$$

où $\vec{R}_{n\alpha}$ désigne le position instantanée de l'ion α dans la maille n , et \vec{r} la position de l'électron. Si l'on suppose que les déplacements des ions $\delta\vec{R}_{n\alpha} = \vec{R}_{n\alpha} - \vec{R}_{n\alpha}^0$ autour de leur position d'équilibre $\vec{R}_{n\alpha}^0$ sont faibles, on peut développer V_{α} au premier ordre :

$$V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha}) = V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha}^0) - \delta\vec{R}_{n\alpha} \cdot \vec{\nabla} V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha}^0) + O(|\delta\vec{R}_{n\alpha}|^2) \quad (1.10)$$

L'hamiltonien d'interaction (1.9) peut donc être écrit sous la forme $H_{e-i} = H_{e-i}^0 + H_{e-ph}$. Le terme $H_{e-i}^0 = \sum_{n,\alpha} V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha}^0)$ représente le potentiel vu par un électron lorsque les ions sont situés au noeuds du réseau cristallin. L'effet de $H_{e-ph} = -\sum_{n,\alpha} \delta\vec{R}_{n\alpha} \cdot \vec{\nabla} V_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha}^0)$, qui décrit les fluctuations temporelles de potentiel induit par le mouvement des ions, est généralement traité en perturbation par rapport au hamiltonien non perturbé $H_{ph} + H_e + H_{e-i}^0$. Les états propres de cet hamiltonien non perturbé sont des produits tensoriels des états propres de H_{ph} et de $H_e + H_{e-i}^0$, et sont supposés connus. Ceux de $H_e + H_{e-i}^0$ sont des états de Bloch, que l'on écrit sous la forme :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.11)$$

où $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction qui possède la périodicité du réseau. Nous omettons ici l'indice de bande, afin d'alléger les notations.

Avant d'effectuer ce traitement en perturbation, il est nécessaire d'explicitier plus précisément le hamiltonien H_{e-ph} , appelé hamiltonien d'interaction électron-phonon. La formalisme le plus adapté pour traiter ce couplage est celui de la seconde quantification, utilisant les opérateurs création et annihilation de phonons, notés $b_{\vec{q},\lambda}^+$ et $b_{\vec{q},\lambda}$, et d'électrons, notés $c_{\vec{k}}^+$ et $c_{\vec{k}}$. A partir du développement limité (1.10), et en décomposant le potentiel $V_{\alpha}(r)$ en série de Fourier $V_{\alpha}(\vec{q})$, on peut établir l'expression suivante pour H_{e-ph} [11] :

$$H_{e-ph} = -i \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \vec{G}, \lambda, \alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{\vec{q},\lambda}}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}} \cdot (b_{\vec{q},\lambda} + b_{-\vec{q},\lambda}^+) \cdot [(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{e}_{\vec{q},\lambda,\alpha}] \quad (1.12)$$

$$V_{\alpha}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \left(\sum_{\vec{G}'} \int u_{\vec{k}+\vec{q}}^*(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \right)$$

où ρ est la densité du solide, Ω son volume, $\vec{e}_{\vec{q},\lambda,\alpha}$ le vecteur polarisation de l'ion α pour le mode \vec{q}, λ , et \vec{G} et \vec{G}' désignent des vecteurs du réseau réciproque. Les

termes pour lesquels $\vec{G} = \vec{0}$ sont appelés processus normaux, et ceux pour lesquels $\vec{G} \neq \vec{0}$ processus Umklapp. Si on néglige les processus Umklapp, on constate que seule la composante de $\vec{e}_{\vec{q},\lambda,\alpha}$ parallèle au vecteur d'onde \vec{q} du phonon contribue au couplage électron-phonon. On suppose généralement que les branches de phonons sont soit purement longitudinales soit purement transverses, quelle que soit la direction du vecteur \vec{q} . Dans ces conditions, seuls les modes longitudinaux sont couplés aux électrons. Si l'on suppose par ailleurs que les états de la bande de conduction sont bien décrits par des ondes planes, l'intégrale de l'équation (1.12) est alors égale à 1 pour $\vec{G}' = \vec{0}$ et 0 pour $\vec{G}' \neq \vec{0}$. Moyennant ces simplifications, l'expression (1.12) se réduit à :

$$\begin{aligned}
 H_{e-ph} &= \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \lambda} \left(\underbrace{g_{\vec{q}, \lambda} \cdot c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ b_{\vec{q}, \lambda} c_{\vec{k}}}_{(1)} + \underbrace{g_{\vec{q}, \lambda}^* \cdot c_{\vec{k}}^+ b_{\vec{q}, \lambda}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}}_{(2)} \right) \\
 g_{\vec{q}, \lambda} &= -i \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{\vec{q}, \lambda}}} \vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{q}, \lambda) \\
 \vec{E}(\vec{q}, \lambda) &= \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\vec{q}) \cdot \vec{e}_{\vec{q}, \lambda, \alpha}
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

Le terme (1) décrit la diffusion d'un électron de l'état \vec{k} vers l'état $\vec{k} + \vec{q}$, par annihilation (ou absorption) d'un phonon de la branche λ de vecteur d'onde \vec{q} , et le terme (2) la diffusion d'un électron de l'état $\vec{k} + \vec{q}$ vers l'état \vec{k} , par création (ou émission), d'un phonon de la branche λ de vecteur d'onde \vec{q} (Cf. figure 1.5).

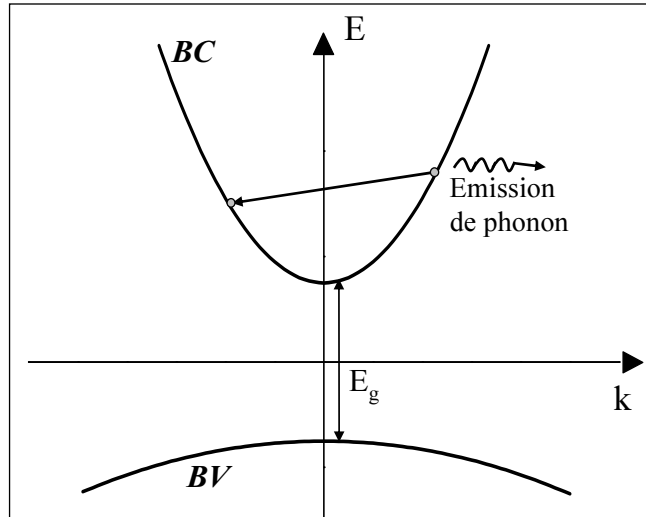


FIG. 1.5: Emission d'un phonon par un électron de conduction.

La détermination exacte de l'hamiltonien d'interaction électron-phonon nécessite donc de connaître les relations de dispersion des phonons, leur polarisation, les potentiels ioniques $V_\alpha(\vec{q})$, et, si l'on souhaite utiliser l'expression plus précise (1.12), les fonctions d'onde électroniques. Certaines de ces quantités étant difficilement accessibles aussi bien à l'expérience qu'à la théorie, on a en pratique recours à des approches beaucoup plus phénoménologiques pour calculer les facteurs $g_{\vec{q},\lambda}$, qui caractérisent la force du couplage entre les électrons et les modes de phonon de la branche λ . Nous allons présenter ces approches dans le cas du couplage avec certains modes particuliers de phonons optiques, puis dans le cas des phonons acoustiques.

a- Couplage avec les phonons optiques polaires

Nous considérons ici le cas de solides présentant une certaine ionicité, c'est-à-dire dont le motif cristallin comporte des ions chargés positivement et négativement, comme cela est le cas pour la plupart des isolants à grande bande interdite. Certains modes de phonons optiques correspondent à des vibrations en opposition de phase des ions positifs et négatifs du motif. Lorsqu'un phonon optique de ce type est excité, la vibration des ions induit donc un dipôle électrique dans chaque maille cristalline. Si le vecteur d'onde \vec{q} de ce phonon est proche de $\vec{0}$, les mailles oscillent localement en phase : l'ensemble de ces dipôles crée alors une polarisation électrique macroscopique \vec{P} dans le solide. Cette polarisation induit un champ électrique \vec{E} qui agit sur les électrons : il y a par conséquent une interaction coulombienne entre ces phonons optiques et les électrons.

Ce type d'interaction électron-phonon est appelée interaction polaire, et les modes de phonons pouvant être traités de cette façon sont des modes dits polaires. Les phonons acoustiques ne sont pas polaires, car ils correspondent à une vibration en phase des différents ions de la maille. De plus, seuls les modes optiques longitudinaux sont polaires, et non les modes transverses, car ces derniers n'induisent que de faibles champs électriques dans le solide [17].

L'énergie d'interaction entre phonons polaires et électrons s'obtient en déterminant le potentiel électrostatique macroscopique créé par ces phonons, en traitant le solide comme un milieu continu ($\vec{q} \rightarrow \vec{0}$) [17]. De plus, la relation de dispersion des phonons optiques, étant assez plate, est généralement négligée ($\omega_{\vec{q}} = \omega_{LO} \forall \vec{q}$). En l'absence de charges libres, le vecteur déplacement électrique \vec{D} vérifie :

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}) = \nabla \cdot [\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r})] = 0 \quad (1.14)$$

En décomposant \vec{P} et \vec{E} en transformée de Fourier, et sachant que pour un mode longitudinal, \vec{P} et \vec{E} sont parallèles à \vec{q} , on en déduit :

$$\vec{E}(\vec{q}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \vec{P}(\vec{q}) \quad (1.15)$$

Par ailleurs, la polarisation \vec{P} est proportionnelle au déplacement $\delta\vec{R}$ des ions positifs (ou $-\delta\vec{R}$ des ions négatifs), qui est supposé être une fonction continue de \vec{r} , et à la charge de ces ions, supposée égale à e (ou $-e$ pour les ions négatifs) :

$$\vec{P}(\vec{r}) = \lambda \cdot e \cdot \delta\vec{R}(\vec{r}) \quad (1.16)$$

On peut montrer que [17] :

$$\lambda^2 = \rho \omega_{LO}^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \quad (1.17)$$

où ε_∞ désigne la constante diélectrique du solide à "haute" fréquence, telle que seule la polarisabilité électronique entre en jeu, et ε_s la constante diélectrique statique, où les polarisabilités de réseau *et* électronique interviennent. En remplaçant dans (1.16) $\delta\vec{R}$ par l'opérateur déplacement des ions exprimé en terme d'opérateurs création et annihilation de phonons [17] :

$$\delta\vec{R}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{LO}}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^+) \vec{e}_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (1.18)$$

et en utilisant (1.15), on aboutit à :

$$\vec{E}(\vec{q}) = -\frac{\lambda e}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{LO}}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^+) \cdot \vec{e}_{\vec{q}} \quad (1.19)$$

L'énergie potentielle d'interaction Φ entre les électrons et les phonons polaires se déduit de cette équation par la relation $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{r})$:

$$\Phi(\vec{r}) = -i \frac{\lambda e}{\varepsilon_0} \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{LO}}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^+) \cdot \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{|\vec{q}|} \quad (1.20)$$

En passant en seconde quantification pour les électrons et en supposant que les fonctions d'onde non perturbées des électrons sont des ondes planes, on aboutit à l'expression suivante pour les éléments de matrice $g_{\vec{q}}$ décrivant le couplage entre les électrons et les phonons optiques polaires :

$$g_{\vec{q}} = -\frac{i}{|\vec{q}|} \sqrt{\frac{e^2 \cdot \hbar \omega_{LO}}{2\Omega \varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)} \quad (1.21)$$

L'hamiltonien correspondant est appelé hamiltonien de Fröhlich [18]. Il est entièrement déterminé dès lors que quelques propriétés du solide sont connues (ω_{LO} , ε_∞ , ε_s).

Bien que l'expression (1.21) soit en toute rigueur valable pour $|\vec{q}| \rightarrow 0$, elle est généralement utilisée sur l'ensemble de la zone de Brillouin dans les isolants. $g_{\vec{q}}$ varie alors en $1/|\vec{q}|$: cette dépendance provient du caractère électrostatique de l'interaction, et traduit le fait que cette interaction est à longue portée. Les collisions les plus probables sont donc celles pour lesquelles le vecteur d'onde des électrons est peu modifié (diffusion vers l'avant). En revanche, une énergie typique de l'ordre de 100 meV est toujours échangée : qualitativement, les collisions avec les phonons optiques polaires correspondent à de faibles échanges de vecteur d'onde, mais à des échanges d'énergie non-négligeables.

b- Couplage avec les phonons acoustiques

La forme de l'hamiltonien d'interaction entre électron et phonons acoustiques de grande longueur d'onde s'obtient par la méthode du potentiel de déformation [19]. Dans cette approche, on considère que le potentiel d'interaction entre un tel phonon et un électron est donné par le déplacement des niveaux d'énergie électroniques induits par la déformation locale de maille associée à l'onde acoustique. En s'inspirant de la théorie de l'élasticité, on postule que ce déplacement des niveaux d'énergie est proportionnel à la dilatation locale du solide. Puisque l'on s'intéresse à la limite $|\vec{q}| \rightarrow 0$, le déplacement des ions induit par le mode de phonon est considéré comme une fonction continue : $\delta \vec{R}_{n\alpha} = \delta \vec{R}(\vec{r})$. L'énergie d'interaction électron-phonon est alors donnée par ¹ :

$$H_{e-ph}(\vec{r}) = C \nabla \cdot \delta \vec{R}(\vec{r}) \quad (1.22)$$

$\nabla \cdot \delta \vec{R}(\vec{r})$ est la dilatation locale du solide, et C est appelé potentiel de déformation. C est *a priori* une fonction de l'énergie de l'électron. A partir de cette expression du potentiel, en utilisant l'expression (1.18) pour $\delta \vec{R}(\vec{r})$, et en passant en seconde quantification pour les électrons, on obtient :

¹Pour être plus général, il serait nécessaire d'utiliser un tenseur de potentiels de déformation C_{ij} , défini par $H_{e-ph} = \sum_{i,j} C_{ij} S_{ij}$, où S_{ij} est le tenseur des déformations, $S_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial \delta R_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \delta R_j}{\partial x_i} \right)$.

$$g_{\vec{q}} = -iC \cdot |\vec{q}| \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{\vec{q}}}} \quad (1.23)$$

ceci à condition de supposer que les électrons sont bien décrits par des ondes planes. L'opérateur divergence de l'équation (1.22) a introduit le produit scalaire $\vec{q} \cdot \vec{e}_{\vec{q}}$, qui devient $|\vec{q}|$ pour l'unique branche acoustique supposée purement longitudinale.

Si l'on considère que $\omega_{\vec{q}} \propto |\vec{q}|$ en première approximation, cette relation montre que les éléments de matrice $g_{\vec{q}}$ varie en $\sqrt{|\vec{q}|}$. Comme dans le cas des phonons optiques, bien que cette expression soit en toute rigueur valable pour $|\vec{q}| \rightarrow 0$, elle est généralement utilisée sur l'ensemble de la zone de Brillouin. Dans ces conditions, les collisions sont d'autant plus probables que le vecteur d'onde échangé est grand. De plus, l'énergie échangée au cours des collisions avec ces phonons est souvent négligée, car ils ont une énergie plus faible que les phonons optiques. Qualitativement, les collisions avec les phonons acoustiques correspondent à de forts échanges de vecteur d'onde, mais à des échanges d'énergie faibles.

c- Dynamique des électrons de conduction sous l'effet du couplage avec les phonons

Nous considérons à présent une population d'électrons dans la bande de conduction, et nous nous intéressons à l'évolution temporelle de la fonction de distribution $f(\vec{k}, t)$ de ces électrons dans l'espace des vecteurs d'onde, sous l'effet de l'interaction avec les phonons. L'une des descriptions les plus simples de l'évolution temporelle de ce système est fournie par l'équation de Boltzmann, qui revient à traiter le couplage électron-phonon au premier ordre en perturbation. En l'absence de force extérieure et pour un système spatialement homogène, cette équation est la suivante :

$$\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \left\{ W(\vec{k}', \vec{k}) \cdot f(\vec{k}') \cdot [1 - f(\vec{k})] - W(\vec{k}, \vec{k}') \cdot f(\vec{k}) \cdot [1 - f(\vec{k}')] \right\} d^3\vec{k}' \quad (1.24)$$

où $W(\vec{k}, \vec{k}')$ est la probabilité par unité de temps pour que l'électron effectue une transition de l'état \vec{k} vers l'état \vec{k}' sous l'effet du couplage avec les phonons. Ce taux de transition est obtenu en moyennant, sur tous les états de phonons, les taux de transition entre les états propres du système électron+phonon non perturbé de la forme $|i\rangle = |\vec{k}\rangle |\{n_{\vec{q},\lambda}\}\rangle$ (état initial) et $|f\rangle = |\vec{k}'\rangle |\{n'_{\vec{q},\lambda}\}\rangle$ (état final). Ces derniers sont donnés par la règle d'or de Fermi :

$$W(|i\rangle \rightarrow |f\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle i| H_{e-ph} |f\rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i) \quad (1.25)$$

Etant donné la forme de H_{e-ph} (somme de termes à un seul opérateur création ou annihilation de phonon), cette expression de $W(|i\rangle \rightarrow |f\rangle)$ autorise uniquement les processus correspondant à l'absorption ou à l'émission d'un seul phonon \vec{q}_0, λ_0 par l'électron :

$$|i\rangle = |\vec{k}\rangle |\{n_{\vec{q},\lambda}, n_{\vec{q}_0,\lambda_0}\}\rangle \quad |f\rangle_{ab}^{em} = |\vec{k}'\rangle |\{n_{\vec{q},\lambda}, n_{\vec{q}_0,\lambda_0} \pm 1\}\rangle \quad (1.26)$$

De plus, les éléments de matrice de ces opérateurs création et annihilation de phonon entre ces deux états font apparaître un facteur $n_{\vec{q}_0,\lambda_0}$ dans le cas de l'absorption, et $n_{\vec{q}_0,\lambda_0} + 1$ dans le cas de l'émission. Par ailleurs, les termes en $c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}$ font apparaître un $\delta(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{q})$. On a donc finalement :

$$\begin{aligned} W_{em}(|i\rangle \rightarrow |f\rangle) &= \frac{2\pi}{\hbar} |g_{\vec{q}}|^2 [n_{\vec{q}_0,\lambda_0} + 1] \cdot \delta(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{q}) \cdot \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}_0,\lambda_0}) \\ W_{ab}(|i\rangle \rightarrow |f\rangle) &= \frac{2\pi}{\hbar} |g_{\vec{q}}|^2 [n_{\vec{q}_0,\lambda_0}] \cdot \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) \cdot \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}_0,\lambda_0}) \end{aligned}$$

Les termes en $n_{\vec{q}_0,\lambda_0}$ dans ces deux expressions correspondent à l'émission et à l'absorption stimulée d'un phonon par les électrons. Le facteur $n_{\vec{q}_0,\lambda_0} + 1$ dans W_{em} est lié au fait qu'en plus de l'émission stimulée, l'émission spontanée de phonons est également possible. On remarquera la complète analogie avec l'interaction entre un électron et le champ électromagnétique quantifié.

Du fait de l'émission spontanée, dès lors que $E_{\vec{k}} > \hbar\omega_{\vec{q}_0,\lambda_0}$, l'électron a une probabilité plus grande d'émettre que d'absorber un phonon. Pour les phonons optiques, on a, à température ambiante, $\langle n_{\vec{q}} \rangle \approx e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 0.03 \ll 1$ ($\hbar\omega \approx 100 \text{ meV}$). A température ambiante, l'émission spontanée est donc prédominante sur les processus stimulés, au moins pour les phonons optiques, qui ont une grande énergie. C'est donc l'émission spontanée qui est responsable de la relaxation en énergie.

Des quantités physiquement intéressantes sont les probabilités totales $W_{em/ab}(\vec{k})$ qu'a un électron de vecteur d'onde \vec{k} d'émettre ou d'absorber un phonon d'une branche donnée. Ces probabilités nous renseignent en effet sur la force du couplage avec ces phonons, et interviennent directement dans l'équation de Boltzmann (1.24), si l'on néglige le effets de dégénérescence du gaz d'électrons (termes en $[1 - f(\vec{k})]$), ce qui constitue une très bonne approximation à suffisamment basse densité d'excitation. Elles s'obtiennent en sommant $W_{em/ab}(|i\rangle \rightarrow |f\rangle)$ sur tous les états finaux possibles.

En utilisant les hamiltoniens de Fröhlich (1.21) et du potentiel de déformation (1.23) pour décrire le couplage avec les phonons optiques polaires et les phonons acoustiques, cette sommation peut d'effectuer analytiquement pour un électron dans la bande de conduction d'un isolant, toujours à condition de supposer que cette dernière est parabolique et isotrope. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 1.6, dans le cas de $\alpha\text{-SiO}_2$ [11]. Soulignons que c'est essentiellement dans ce solide que le couplage électron-phonon a été étudié de façon relativement détaillée, à la fois expérimentalement et théoriquement [20–30]. Comparativement, les taux de collision dans les autres isolants sont mal connus, mais sont considérés comme étant du même ordre de grandeur.

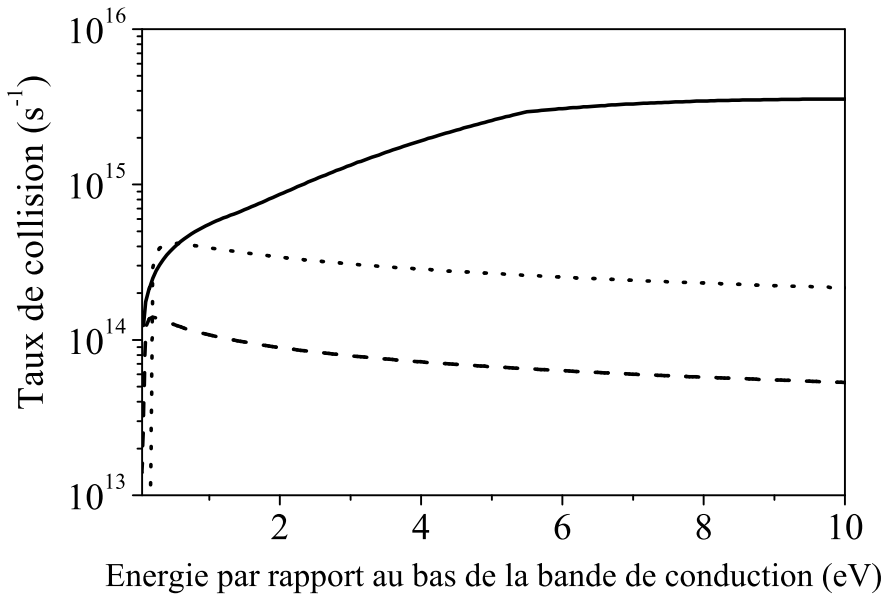


FIG. 1.6: Taux de collisions totaux ($W_{em} + W_{ab}$) avec les phonons acoustiques (trait plein) et optiques (tirets et pointillés) en fonction de l'énergie des électrons dans la bande de conduction du quartz, à température ambiante. Il existe deux branches de dispersion optiques polaires dans ce solide ($\hbar\omega_{LO} = 153$ meV et $\hbar\omega_{LO} = 63$ meV).

On constate que de très forts taux de collisions sont obtenus dans ce solide diélectrique typique. En effet, un électron de 1 eV subit typiquement une collision par femtoseconde, autant avec les phonons optiques qu'avec les phonons acoustiques. A plus haute énergie (quelques eV), le couplage avec les phonons acoustiques devient prédominant, et les taux de collisions ont encore plus élevés, atteignant plusieurs fs^{-1} .

Connaissant ces taux de collisions, on peut étudier la relaxation d'une population

d'électrons injectés dans la bande de conduction d'un isolant, soit en résolvant directement l'équation de Boltzmann, soit en utilisant des simulations Monte-Carlo. Dans le cas de $\alpha - SiO_2$, ces calculs [11] montrent qu'une fonction de distribution initialement très anisotrope est rendue isotrope en environ 5 fs par interaction avec les phonons acoustiques, qui induisent de forts changements de vecteur d'onde. La relaxation en énergie est essentiellement due aux phonons optiques, et est également extrêmement rapide : un électron d'énergie initiale 1 eV par rapport au bas de bande est thermalisé ($E_{moy} = kT \approx 0.03$ eV à l'ambiante) en 30 fs environ. De façon plus générale, un électron de quelques eV a un taux de perte d'énergie de l'ordre de 40 meV/fs à température ambiante ($W_{em}(\vec{k}) \gg W_{ab}(\vec{k})$ du fait de l'émission spontanée).

1.2.2 Absorption et émission de photons par les électrons de conduction

Il est bien connu qu'un électron libre ne peut pas absorber ni émettre de photon, car l'énergie et l'impulsion du système électron+champ ne peuvent être simultanément conservées lors d'une telle transition. Pour la même raison, un électron de conduction ne peut pas absorber ou émettre de photon, à moins qu'un troisième corps n'intervienne pour permettre d'assurer la conservation de la quantité de mouvement lors de la transition. Ce troisième corps peut par exemple être une impureté, un défaut, ou un phonon, qui peut être émis ou absorbé au cours de la transition. Dans les isolants à grande bande interdite, du fait du fort couplage électron-phonon, l'absorption par les porteurs libres est principalement due aux phonons [11, 31]. Deux modèles peuvent être utilisés pour traiter ce phénomène.

a- Modèle classique

Ce modèle très simple : il consiste à traiter classiquement le mouvement de l'électron dans le champ électromagnétique, et à introduire dans l'équation du mouvement un terme de frottement qui rend compte de façon empirique des collisions avec les vibrations de réseau. Cette équation du mouvement s'écrit :

$$\hbar \left(\frac{d\vec{k}}{dt} + \frac{\vec{k}}{\tau} \right) = e \cdot \vec{E} \exp(i\omega t) \quad (1.27)$$

où τ est le temps de relaxation de la quantité de mouvement, dû aux collisions avec les phonons. Les échanges d'énergie entre l'électron et le champ se font alors

de façon continue dans le temps. L'énergie moyenne dE_c/dt gagnée par l'électron par unité de temps se déduit de (1.27) :

$$\frac{dE_c}{dt} = \frac{e^2 \tau}{m^*(1 + \omega^2 \tau^2)} \cdot |\vec{E}|^2 \quad (1.28)$$

A partir de cette expression, on peut calculer le coefficient d'absorption d'un isolant contenant une densité N d'électrons de conduction, en fonction du taux de collision. La courbe obtenue est représentée sur la figure 1.7, pour une longueur d'onde de 800 nm (période du champ $T \approx 2.3$ fs).

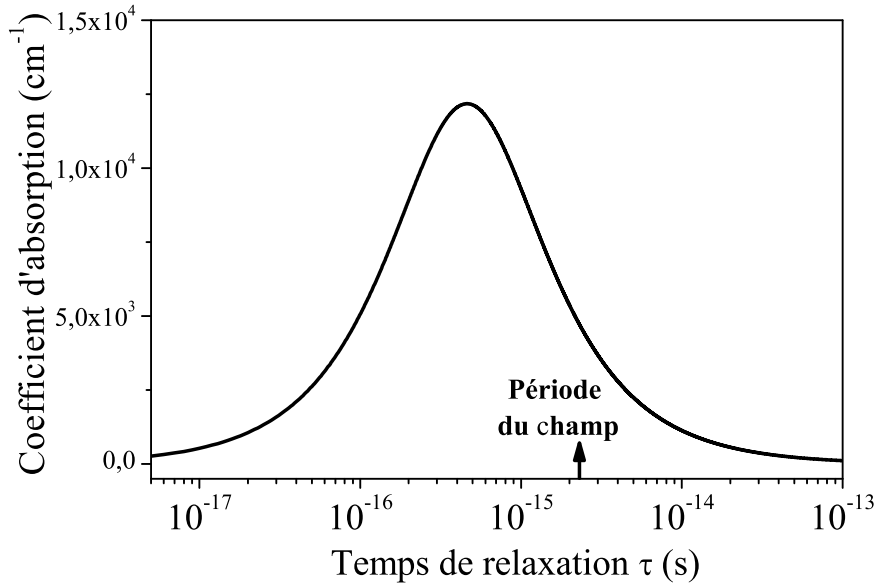


FIG. 1.7: Coefficient d'absorption à 800 nm en fonction du temps de relaxation τ , pour une densité de porteurs libres de $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Le coefficient d'absorption est maximum lorsque τ vaut $1/\omega = T/2\pi$, *i.e.* lorsqu'il est de l'ordre de $T/2$. Ce résultat s'explique de façon très intuitive [32]. Lorsque $\tau \gg T$, l'électron peut être considéré comme libre, et se contente donc d'osciller sous l'action du champ, sans gagner ni perdre d'énergie en moyenne. Lorsque $\tau \ll T$, l'orientation de son vecteur vitesse par rapport au champ électrique change de nombreuses fois pendant un cycle optique, et l'accélération moyenne est encore une fois nulle. Si $\tau \approx T/2$, en moyenne, le vecteur vitesse change de sens à chaque demi-cycle optique, *i.e.* à chaque changement de sens du champ, et le gain d'énergie est maximum.

Nous avons vu (Cf. figure 1.6) que les taux de collision avec les phonons dans les isolants à grande bande interdite sont typiquement de l'ordre de 1 fs^{-1} ($\tau \approx 1 \text{ fs}$). Les lasers ultra-brefs femtosecondes ont généralement des longueurs d'onde dans le proche infrarouge, le cas le plus courant étant $\lambda = 790 \text{ nm}$ (laser Ti-Sa), *i.e.* T de l'ordre de 2 fs . Ce modèle classique nous indique donc que l'absorption par les électrons de conduction d'un isolant excité est très efficace pour ces longueurs d'onde.

Les collisions entre électrons et phonons ont en réalité un caractère aléatoire, qui n'est pas pris en compte par le terme de frottement \vec{k}/τ de l'équation (1.27). Cette équation donne donc seulement le mouvement "moyen" des électrons dans le champ. La distribution en énergie qui résulte des fluctuations par rapport à ce mouvement moyen peut être calculée en utilisant une équation maîtresse plus complexe, telle que l'équation de Boltzmann, tout en continuant à traiter le mouvement de façon classique [32]. Les électrons qui subissent des collisions telles que leur taux de gain d'énergie est supérieur à la moyenne (dE_c/dt donné par l'équation (1.28)) sont parfois qualifiés de "lucky electrons" [32, 33].

b- Traitement quantique

Une autre approche consiste à traiter quantiquement le couplage simultané avec les champs de photon et de phonon. Elle permet de prendre en compte de façon plus rigoureuse le couplage avec le réseau, mais est plus lourde que la précédente. Les échanges d'énergie entre l'électron et le champ ne se font alors plus de façon continue, mais par des séries de transitions discrètes. En utilisant la théorie des perturbations au second ordre, la probabilité totale qu'un électron d'émettre ou d'absorber un photon s'écrit :

$$W(|i\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_f \left| \sum_n \frac{\langle f | H_T | n \rangle \langle n | H_T | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_f - E_i) \cdot dS_f \quad (1.29)$$

avec $H_T = H_{e-ph} + H_{e-ch}$, où H_{e-ph} et H_{e-ch} sont respectivement les hamiltoniens de couplage avec les phonons et le champ électromagnétique. Lors du passage de l'état $|i\rangle$ à l'état intermédiaire $|n\rangle$, l'électron a :

- soit émis ou absorbé un phonon, auquel cas le passage de $|n\rangle$ à $|f\rangle$ se fait par émission ou absorption d'un photon.
- soit émis ou absorbé un photon, auquel cas le passage de $|n\rangle$ à $|f\rangle$ se fait par émission ou absorption d'un phonon.

Ces transitions sont appelées transitions indirectes ou collisions électron-photon-phonon (Cf. figure 1.8). Remarquons que l'expression (1.29) inclue également des transitions à deux photons et à deux phonons, que nous ne prenons pas en compte ici.

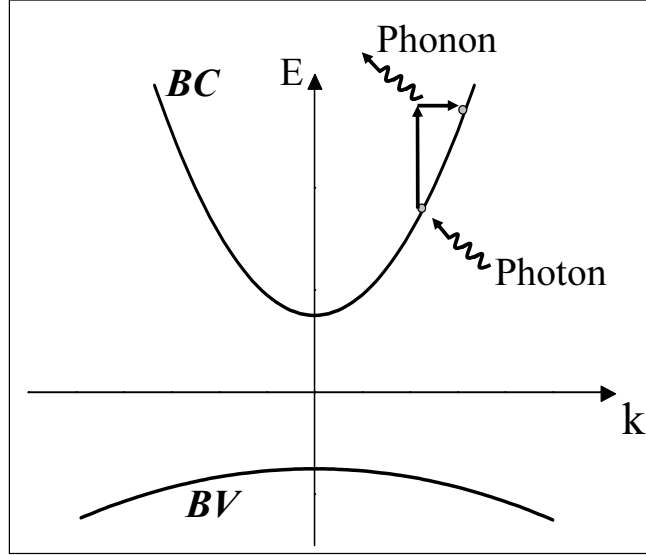


FIG. 1.8: Absorption d'un photon par un électron de conduction assistée par l'émission d'un phonon (cas particulier de collision électron-photon-phonon).

On peut obtenir une expression analytique du taux de transition total $W(|i\rangle)$ en supposant la relation de dispersion des électrons parabolique et isotrope, et en utilisant pour H_{e-ph} les formes phénoménologiques que nous avons présentées précédemment (Hamiltonien de Fröhlich ou Hamiltonien du potentiel de déformation) [11, 29, 31]. Le taux d'émission/absorption de photon correspondant aux transitions assistées par les phonons acoustiques est plus grand d'un ordre de grandeur que pour les phonons optiques. De plus, avec ce modèle, le taux de transition $W(|i\rangle)$ est proportionnel à λ^3 , où λ est la longueur d'onde du rayonnement [29].

1.2.3 Exciton auto-piégé

Considérons à titre d'exemple un électron dans la bande de conduction d'un cristal de $NaCl$. Du fait de l'interaction polaire entre cet électron et le réseau, l'état de plus basse énergie du système électron+réseau est obtenu lorsque les ions Na^+ se déplacent vers l'électron, et que les ions Cl^- s'en éloignent. Cette distorsion, qui

peut s'exprimer en terme de phonons, entraîne néanmoins une augmentation de l'énergie du réseau lui-même, qui dépend de la "raideur" des liaisons entre ions. Le déplacement des ions dépend donc de la compétition entre cette augmentation et la diminution d'énergie due à l'interaction électron-réseau. Du point de vue quantique, un tel état est décrit par un vecteur d'onde du système électron+réseau incluant des corrélations entre les positions de l'électron et des ions, c'est-à-dire par une superposition cohérente de différent états propres $|\vec{k}\rangle |\{n_{\vec{q},\lambda}\}\rangle$ du système non couplé. Cet état décrit une particule composite, ou quasi-particule, constituée de l'électron habillé par un nuage de phonon, et qui est appelée polaron [17]. Ces considérations s'appliquent également à un trou dans la bande de valence. Lorsque la déformation de réseau s'étend sur un grand nombre de mailles cristallines après formation d'un polaron, on parle de grand polaron. A l'opposé, lorsqu'elle est localisée sur quelques sites du réseau, on parle de petit polaron. Le porteur étant localisé autour de la déformation de réseau qu'il engendre, un petit polaron est également appelé porteur auto-piégé.

Par ailleurs, l'énergie du système composé d'un électron de conduction et d'un trou de valence peut être réduite en liant ces deux porteurs par interaction coulombienne. De même que la formation d'un polaron implique des corrélations entre électron et phonons, cette liaison coulombienne se traduit par des corrélations entre les positions des deux particules. Un tel état électronique est appelé exciton.

Si nous prenons à présent en compte à la fois le couplage porteur-phonon et le couplage coulombien entre porteurs, on arrive à l'exciton auto-piégé (self-trapped exciton, STE) : il s'agit d'un exciton associé à une déformation locale de réseau cristallin, induite par l'exciton lui-même via un processus de type polaronique (Cf. figure 1.9).

Dans *certaines* isolants, la formation d'un STE à partir d'une paire électron-trou libre est énergétiquement favorable [34]. Cela est le cas dans SiO_2 par exemple [35]. Des simulations numériques ont montré que la principale modification structurale associée à la formation d'un STE dans ce solide est un déplacement d'un atome d'oxygène de 0.3 Å vers une position interstitielle, le trou se localisant sur cet oxygène, et l'électron principalement sur un silicium voisin [36].

Dans ces isolants, les paires électron-trou formées par un rayonnement ionisant quelconque, tel qu'un laser intense, relaxent sous forme de STE. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, ce piégeage des porteurs peut se faire en quelques centaines de femtosecondes seulement. Les STE sont en général métastables : ils

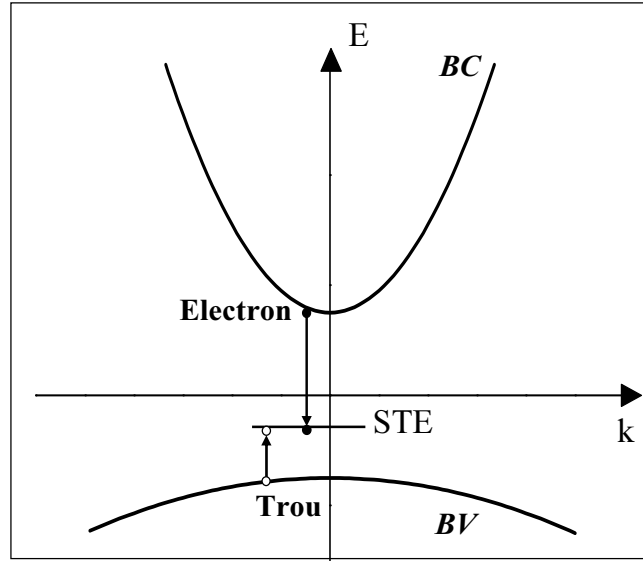


FIG. 1.9: Formation d'un exciton auto-piéagé. Cette représentation du processus impliquant à la fois le réseau, un électron et un trou, dans un diagramme d'énergie à une particule, est abusive mais pratique.

disparaissent en des temps de l'ordre de la milli- à la microseconde, soit en se recombinant (recombinaison radiative ou non-radiative), soit en se dissociant en une paire de défauts ponctuels (lacune+interstitiel). Le STE joue donc un rôle très important dans tous les problèmes de formation de défauts permanents dans les isolants irradiés par un rayonnement ionisant. La recombinaison radiative se traduit quant à elle par une luminescence du solide excité, qui a joué un rôle essentiel dans la démonstration expérimentale de l'existence du STE [13, 37].

1.2.4 Ionisation par impact

Comme nous l'avons vu, une ionisation par impact est une collision entre un électron de conduction et un électron de valence, au cours de laquelle cet électron de valence est injecté dans la bande de conduction, l'électron de conduction perdant de ce fait une énergie au moins égale au gap E_g (≈ 10 eV) (Cf. figure 1.10).

Selon la théorie des perturbations au premier ordre, la probabilité par unité de temps pour qu'un électron de conduction dans un état $|\Psi_{1c}\rangle$ diffuse dans un état $|\Psi_{1'c}\rangle$, en effectuant une collision avec un électron de valence initialement dans l'état $|\Psi_{2v}\rangle$, qui passe lors de la collision dans l'état $|\Psi_{2'c}\rangle$, est donnée par :

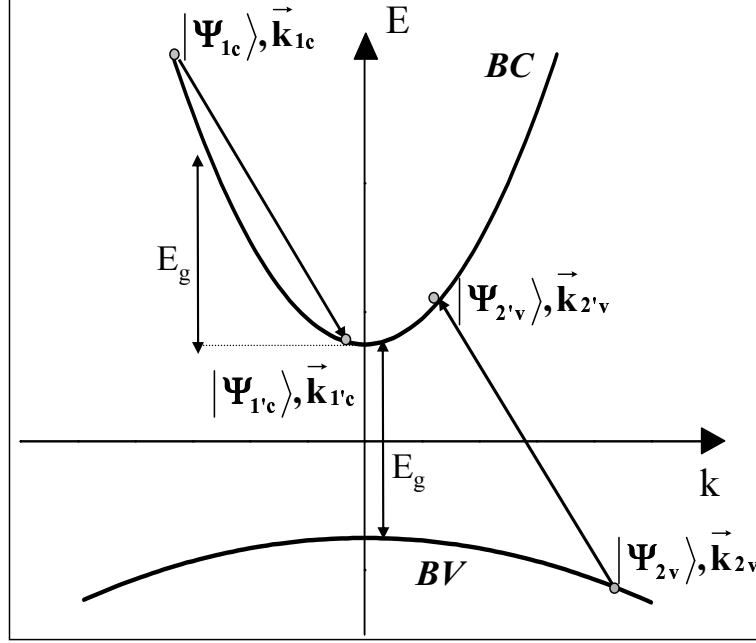


FIG. 1.10: Processus d'ionisation par impact d'un électron de valence par un électron de conduction.

$$W(|1c, 2v\rangle \rightarrow |1'c, 2'c\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |M(|1c, 2v\rangle, |1'c, 2'c\rangle)|^2 \cdot \delta(E_f - E_i) \quad (1.30)$$

où $M(|1c, 2v\rangle, |1'c, 2'c\rangle)$ est l'élément de matrice, entre les états initial et final à 2 corps, du potentiel d'interaction entre les porteurs :

$$M(|1c, 2v\rangle, |1'c, 2'c\rangle) = \int \int \Psi_{1'c}^*(\vec{r}_1) \Psi_{2'c}^*(\vec{r}_2) \frac{e^2 \exp(-q_0 \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{4\pi\epsilon \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{1c}(\vec{r}_1) \Psi_{2v}(\vec{r}_2) \cdot d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (1.31)$$

Nous avons supposé ici que l'interaction entre les deux électrons est du type coulombien écranté. En écrivant les fonctions d'onde sous la forme classique de fonctions de Bloch (équation (1.11)), en décomposant le potentiel d'interaction coulombienne en transformée de Fourier, en utilisant la périodicité du réseau cristallin, et en négligeant les processus Umklapp, on peut montrer que [31] :

$$M(|1c, 2v\rangle, |1'c, 2'c\rangle) = \frac{e^2/\epsilon V \cdot I(1c, 1'c) \cdot I(2v, 2'c)}{|\vec{k}_{1'c} - \vec{k}_{1c}|^2 + q_0^2} \quad (1.32)$$

où \vec{k}_{1c} et $\vec{k}_{1'c}$ désignent respectivement les vecteurs d'onde des états $|\Psi_{1c}\rangle$ et $|\Psi_{1'c}\rangle$,

et $I(1c, 1'c)$ désigne l'intégrale de recouvrement entre les parties périodiques de ces deux états :

$$I(1c, 1'c) = \int_{maille} u_{1'c}^*(\vec{r}) \cdot u_{1c}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (1.33)$$

$I(2v, 2'c)$ est définie de façon analogue à partir de $|\Psi_{2v}\rangle$ et $|\Psi_{2'c}\rangle$:

$$I(2v, 2'c) = \int_{maille} u_{2'c}^*(\vec{r}) \cdot u_{2v}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (1.34)$$

De plus, le vecteur d'onde total du système constitué des deux charges doit être conservé (toujours en négligeant les processus Umklapp) :

$$\vec{k}_{1'c} + \vec{k}_{2'c} = \vec{k}_{1c} + \vec{k}_{2v} \quad (1.35)$$

L'énergie seuil $E_T \geq E_g$ à partir de laquelle un électron de la bande de conduction peut effectuer une ionisation par impact est déterminée à la fois par la conservation de l'énergie et par cette conservation de la quantité de mouvement. Si l'on suppose que les bandes de valence et de conduction sont paraboliques et isotropes, avec des masses effectives m_c^* et m_v^* , on peut montrer que :

$$E_T = \frac{1 + 2\mu}{1 + \mu} E_g \quad \mu = \frac{m_c^*}{m_v^*} \quad (1.36)$$

Le taux d'ionisation par impact $W_{imp}(E)$ à l'énergie E est la probabilité totale qu'a un électron de conduction dans l'état $|\Psi_{1c}\rangle$ d'énergie $E > E_T$ de quitter cet état en effectuant une ionisation par impact avec un électron de valence quelconque. Cette probabilité s'obtient en sommant $W(|1c, 2v\rangle, |1'c, 2'c\rangle)$ sur tous les états $|2v\rangle$ et $|1'c, 2'c\rangle$ possibles. Cette sommation est réalisable analytiquement si, en plus de supposer les bandes paraboliques et isotropes, on se place au voisinage du seuil E_T , et que l'on suppose que les intégrales de recouvrement $I(1c, 1'c)$ et $I(2v, 2'c)$ gardent les mêmes valeurs I_c et I_v quels que soient les états électroniques initiaux et finaux au voisinage de ce seuil. On obtient alors (avec $q_0 \mapsto 0$) [31] :

$$W_{imp}(E) = W_0 \cdot \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 \frac{m_c^*}{m} \frac{I_c^2 \cdot I_v^2}{(1 + 2\mu)^{3/2}} \left(\frac{E - E_T}{E_g}\right)^2 \quad (1.37)$$

$$W_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{m}{\hbar^3} = 4.14 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

Cette formule est appelée formule de Keldysh [38]. Le pré-facteur W_0 semble indiquer que l'ordre de grandeur typique du taux d'ionisation par impact est de plusieurs fs^{-1} dès lors que $E - E_T \gtrsim E_g$. Cependant, I_c^2 et I_v^2 peuvent modifier W_{imp} de plusieurs ordre de grandeurs par rapport à W_0 [31].

Bibliographie

- [1] M. Gavrilă, ed., *Atoms in Intense Laser Fields*, (San Diego), Academic press, 1992.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Processus D'interaction Entre Photons et Atomes*, InterEditions, Paris, 1988.
- [3] L. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New-York, 1955.
- [4] P. Agostini and G. Petite, "Photoelectric effect under strong irradiation," *Contemp. Phys.* **29**, pp. 57–77, 1988.
- [5] G. Petite, J. Morellec, and D. Normand, "Resonant multiphoton ionization of caesium atoms," *J. Physique* **40**, p. 115, 1979.
- [6] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. Rahman, "Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms," *Phys. Rev. Lett.* **42**, p. 1127, 1979.
- [7] R. Freeman, P. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, T. Schumacher, and M. Geusic, "Above-threshold ionization with subpicosecond laser pulses," *Phys. Rev. Lett.* **1092**, p. 59, 1987.
- [8] L. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Sov. Phys. -JETP* **20**, p. 1307, 1965.
- [9] L. Landau and E. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon, New York, 2 ed., 1965.
- [10] K.-C. Kulander, K.-J. Schafer, and L.-K. Jeffrey, "Time-dependent studies of multiphoton processes," in *Atoms in Intense Laser Fields*, M. Gavrilă, ed., Academic press, (San Diego), 1992.
- [11] P. Daguzan, "Dynamique ultra-rapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite," *Thèse de l'Université Paris 6*, 1996.
- [12] P. Daguzan, S. Guizard, K. Krastev, P. Martin, and G. Petite, "Direct observation of multiple photon absorption by free electrons in a wide band-gap insulator under strong laser irradiation," *Phys. Rev. Lett.* **73**, p. 2352, 1994.
- [13] K. Song and R. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993.
- [14] R. French, "Electronic band structure of Al₂O₃ with comparison to AlON and AlN," *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, p. 477, 1990.
- [15] R. French, R. Kasowski, F. Ohuchi, and D. Jones, "Band structure calculations of the high-temperature electronic structure of magnesium oxide," *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, p. 3195, 1990.

- [16] Y. Xu, “Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide,” *Phys. Rev. B* **44**, p. 11 048, 1991.
- [17] G. Mahan, *Many-Particles Physics*, Plenum Press, New York, 1990.
- [18] H. Fröhlich, “Electrons in lattice fields,” *Adv. Phys.* **3**, p. 325, 1954.
- [19] J. Bardeen and W. Shockley, “Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals,” *Phys. Rev. B* **80**, p. 72, 1950.
- [20] T. Theis, D. DiMaria, J. Kirtley, and D. Dong, “Strong electric field heating of conduction-band electrons in SiO₂,” *Phys. Rev. Lett.* **52**, p. 1445, 1984.
- [21] M. Fischetti, “Monte carlo solution to the problem of high-field electron heating in SiO₂,” *Phys. Rev. Lett.* **53**, p. 1755, 1984.
- [22] M. Fischetti and D. Dimaria, “Quantum monte carlo simulation of high-field electron transport : An application to silicon dioxide,” *Phys. Rev. Lett.* **55**, p. 2475, 1985.
- [23] M. Fischetti, D. DiMaria, S. Brorson, T. Theis, and J. Kirtley, “Theory of high-field electron electron transport in silicon dioxyde,” *Phys. Rev. B* **31**, p. 8124, 1985.
- [24] F. McFeely, E. Cartier, L. Terminello, A. Santoni, and M. Fischetti, “Soft-x-ray-induced core-level photoemission as a probe of hot-electron dynamics in SiO₂,” *Phys. Rev. Lett* **65**, p. 1937, 1990.
- [25] F. McFeely, E. Cartier, J. Yarmoff, and S. Joyce, “Low-energy-electron escape lengths in SiO₂,” *Phys. Rev. B* **42**, p. 5191, 1990.
- [26] E. Cartier and F. McFeely, “Hot-electron dynamics in SiO₂ studied by soft-x-ray-induced core-level photoemission,” *Phys. Rev. B* **44**, p. 10689, 1991.
- [27] D. Arnold, E. Cartier, and D. Dimaria, “Acoustic-phonon runaway and impact ionization by hot electrons in silicon dioxide,” *Phys. Rev. B.* , p. 1477, 1992.
- [28] E. Eklund, F. McFeely, and E. Cartier, “Breakdown of the semiclassical description of hot-electron dynamics in SiO₂,” *Phys. Rev. Lett.* **69**, p. 1407, 1992.
- [29] D. Arnold and E. Cartier, “Theory of laser-induced free-electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids,” *Phys. Rev. B* **46**, p. 15102, 1992.
- [30] D. Arnold, E. Cartier, and D. Dimaria, “Theory of high-field electron transport and impact ionization in silicon dioxide,” *Phys. Rev. B.* **49**, p. 10278, 1994.
- [31] B. Ridley, *Quantum Processes in Semiconductors*, Clarendon Press, Oxford, 1993.

- [32] M. Sparks, D. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. Maradudin, L. Sham, E. Loh, and D. King, "Theory of electron-avalanche breakdown in solids," *Phys. Rev. B* **24**, p. 3519, 1981.
- [33] F. Seitz, "On the theory of electron multiplication in crystals," *Phys. Rev. B* **76**, p. 1376, 1949.
- [34] R. Kubo and E. Hanamura, eds., *Electrons, Holes and Excitons in Deformable Lattice*, **18**, (Berlin), Springer, 1980.
- [35] K. Tanimura, T. Tanaka, and N. Itoh, "Creation of quasistable lattice defects by electronic excitation in SiO₂," *Phys. Rev. Lett* **51**, p. 423, 1983.
- [36] A. Shluger and E. Stefanovich, "Models of the self-trapped exciton and nearest-neighbor defect pair in SiO₂," *Phys. Rev. B* **42**, p. 9664, 1990.
- [37] R. Williams and K. Song, "The self-trapped exciton," *J. Phys. Chem. Solids* **51**, p. 679, 1990.
- [38] L. Keldysh, "Kinetic theory of impact ionization in semiconductors," *Sov. Phys. -J.E.T.P.* **37**, p. 509, 1960.

Chapitre 2

Etude du claquage optique par interférométrie fréquentielle

Ce chapitre a pour but d'étudier les mécanismes d'excitation électronique qui entrent en jeu dans le claquage optique des diélectriques induit par des impulsions lasers femto- et picosecondes, et plus précisément de déterminer l'importance relative de l'absorption multiphotonique et de l'avalanche électronique. Dans un premier temps, nous présenterons brièvement la démarche expérimentale adoptée, ce qui nécessite de revenir de façon plus précise sur le mécanisme d'avalanche électronique, évoqué en introduction. La technique pompe-sonde utilisée, l'interférométrie fréquentielle, fera l'objet de la deuxième sous-partie. Nous montrerons ensuite comment elle donne accès à la densité totale de porteurs excités par une impulsion laser. Après une description du montage expérimental, nous présenterons des mesures de cette densité d'excitation en fonction de différents paramètres, et nous verrons en quoi elles montrent qu'il ne se produit pas d'avalanche électronique. L'interférométrie fréquentielle sondant une profondeur de quelques μm , il est nécessaire, pour analyser ces mesures, de prendre en compte l'absorption du faisceau laser au cours de sa propagation dans le diélectrique. Le modèle adopté à cette fin et les résultats qu'il permet d'obtenir seront présentés en détails. Enfin, nos résultats expérimentaux seront confrontés à un modèle d'avalanche récemment proposé.

2.1 Démarche expérimentale

Nous allons tout d'abord définir plus précisément le mécanisme d'avalanche électronique et en présenter quelques caractéristiques importantes, ce qui nous permettra d'envisager un certain nombre de mesures visant à déterminer si ce processus d'injection de porteurs intervient ou non lors du claquage optique.

2.1.1 Avalanche électronique induite par laser

Considérons un isolant soumis à un champ laser intense, et contenant une densité non-nulle d'électrons de conduction, injectés par l'impulsion laser elle-même ou déjà présents dans le solide avant l'arrivée de cette impulsion (Cf. figure 2.1). Si l'un de ces électrons acquiert une énergie cinétique supérieure au seuil d'ionisation par impact E_T par collisions électron-photon-phonon, il peut entrer en collision avec un électron de valence et injecter cet électron dans la bande de conduction. Suite à cette collision, les deux électrons se situent au voisinage du bas de la bande. Ils ont une certaine probabilité d'atteindre à nouveau une énergie supérieure à E_T , puis de faire une ionisation par impact, générant ainsi de nouveaux électrons de conduction, et ainsi de suite. L'avalanche électronique est la multiplication du nombre d'électron de conduction résultant de ce processus récurrent.

L'évolution temporelle de la densité N d'électrons de conduction due à ce mécanisme d'excitation est souvent décrite de façon phénoménologique par l'équation suivante, selon laquelle le taux d'injection par avalanche est proportionnel à N et à la densité d'électrons de valence :

$$\frac{dN}{dt} = \gamma [I(t)] \cdot N \cdot \left(\frac{N_V - N}{N_V} \right) \quad (2.1)$$

où $I(t)$ est l'intensité de l'impulsion laser excitatrice et N_V la densité d'électrons de valence du solide non-excité. $\gamma(I)$ est le coefficient d'avalanche, qui donne l'efficacité de ce mécanisme d'injection à l'intensité I . Le terme $(N_V - N)/N_V$ rend compte de la déplétion de la bande de valence à haute densité d'excitation. Si l'on néglige cette déplétion ($N_V \gg N$), et que l'on suppose que seul ce mécanisme d'injection intervient, on a alors :

$$N(t) = N_0 \cdot \exp \left[\int_0^t \gamma [I(t')] \cdot dt' \right] \quad (2.2)$$

où N_0 est une densité d'électrons supposés présents en bande de conduction avant l'arrivée de l'impulsion laser, et qui permet à l'avalanche électronique de se développer.

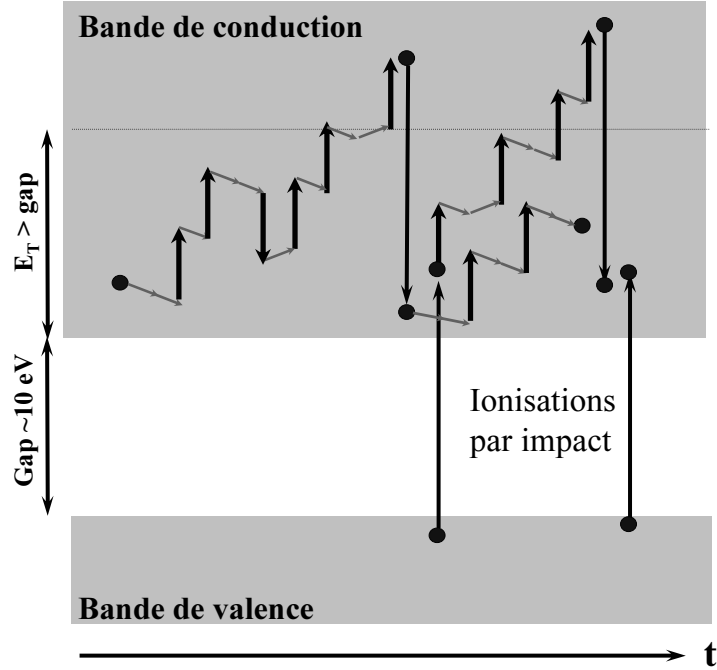


FIG. 2.1: Schématisation de deux "pas" du processus récurrent d'avalanche électronique. L'axe horizontal représente le temps. Les petites flèches verticales \uparrow et \downarrow représentent respectivement l'absorption et l'émission de photons par collisions électron-photon-phonon, et les flèches \searrow et \swarrow l'émission et l'absorption de phonons.

Le coefficient $\gamma(I)$ est déterminé par la dynamique des électrons de conduction dans le champ laser, et dépend plus précisément :

1. de la probabilité qu'un électron de conduction d'atteindre une énergie supérieure au seuil d'ionisation par impact E_T . Cette probabilité est elle-même déterminée par la compétition entre les gains d'énergie du gaz d'électrons de conduction, par collisions électron-photon-phonon, et les pertes d'énergie, dues à l'émission de phonons.
2. du taux d'ionisation par impact $W_{imp}(E)$.

La relation entre ces différents processus élémentaires et $\gamma(I)$ peut également s'exprimer en terme de bilan énergétique. L'énergie absorbée par les électrons de

conduction lors des collisions électron-photon-phonon peut en effet se retrouver sous trois formes :

1. sous forme d'énergie cinétique des électrons de conduction, *i.e.* sous forme d'un "chauffage" de la distribution en énergie de ces électrons.
2. sous forme de phonons.
3. sous forme de paires électron-trou : lorsqu'un électron de conduction fait une ionisation par impact, l'énergie lumineuse qu'il a précédemment absorbée est convertie en une augmentation de la densité d'excitation électronique.

La compétition entre les processus 1. et 2., ainsi que le taux d'ionisation par impact $W_{imp}(E)$ fixent l'intensité du processus 3, c'est-à-dire la valeur de $\gamma(I)$.

Qualitativement, l'idée des modèles de claquage optique par avalanche électronique est généralement la suivante [1]. A "basse" intensité, l'émission de phonons suffit à compenser les gains d'énergie par collision électron-photon-phonon : l'énergie cinétique des électrons dans le champ laser est faible. Le coefficient d'avalanche $\gamma(I)$ est donc petit, et il ne se produit pas d'avalanche électronique. A partir d'une intensité seuil I_T , les gains d'énergie par collision électron-photon-phonon l'emportent sur les pertes d'énergie par émission de phonons : les électrons vont alors gagner de l'énergie cinétique, jusqu'à ce qu'ils atteignent des énergies telles que l'ionisation par impact entre en jeu. $\gamma(I)$ augmente donc brusquement à partir de l'intensité I_T . Une avalanche électronique se déclenche alors : elle donne lieu à une très forte densité d'excitation électronique, donc à une forte absorption du laser par le diélectrique excité, qui aboutit à la destruction du solide.

2.1.2 Mesures réalisées

L'interférométrie fréquentielle permet de mesurer le changement de phase d'une impulsion sonde, due aux changements d'indice de réfraction induits dans le solide par une impulsion pompe. Nous verrons que lorsque l'impulsion sonde arrive après l'impulsion pompe, ce "déphasage" est proportionnel à la densité d'électrons injectés dans la bande de conduction par l'impulsion pompe. Afin d'étudier les mécanismes d'excitation électronique qui entrent en jeu dans le claquage optique, nous nous sommes fondés sur cette relation de proportionnalité pour obtenir les informations suivantes :

1. **Evolution de la densité d'excitation N avec l'intensité crête I de l'impulsion pompe**, en-dessous et au-dessus du seuil de claquage. Si le cla-

quage optique est associé à une avalanche électronique, on s'attend d'après les considérations du paragraphe précédent à une brusque augmentation de N lorsque l'intensité atteint le seuil de claquage.

2. **Evolution de la loi $N(I)$ avec la durée τ de l'impulsion pompe.** Des évolutions très différentes sont attendues selon que l'avalanche électronique ou l'absorption multiphotonique domine. Dans le premier cas, un changement de variable ($t \rightarrow I$) dans l'intégrale de l'équation (2.2) permet de montrer qu'à intensité fixée, la densité d'excitation augmente exponentiellement avec la durée de l'impulsion laser. Dans le second, cette augmentation est seulement linéaire avec la durée de l'impulsion laser, à intensité fixée (par exemple, $N \propto \sigma_n I^n \cdot \tau$ en régime perturbatif).
3. **Modification de la loi $N(I)$ lorsque l'impulsion pompe arrive sur un milieu déjà excité par une pré-impulsion.** Si une avalanche se produit, l'équation (2.2) montre que la densité d'électrons excités par l'impulsion laser est proportionnelle à la densité initiale N_0 d'électrons de conduction. En injectant, grâce à une pré-impulsion, des électrons dans la bande de conduction avant l'arrivée de l'impulsion pompe, un décalage de la fonction $N(I)$ vers les plus fortes densités d'excitation devrait donc être observé. La densité initiale d'électrons de conduction ne doit en revanche avoir aucun effet sur la densité d'excitation générée par la pompe si seule l'absorption multiphotonique intervient.

2.2 Principe de l'interférométrie fréquentielle

Il s'agit d'une technique de type de pompe-sonde, qui permet de mesurer la variation du chemin optique parcouru par une impulsion sonde dans un milieu, lorsque celui-ci est perturbé par une impulsion pompe. Si cette perturbation est homogène dans tout le milieu sondé, on peut déduire de cette quantité le changement d'indice de réfraction induit par la pompe. Afin de simplifier la présentation de la technique, nous nous placerons dans ce cas dans tout ce paragraphe.

Ce changement de chemin optique est évidemment obtenu en mesurant le changement de phase de la sonde. La méthode consacrée pour mesurer les variations de phase d'un faisceau lumineux consiste à le faire interférer avec un faisceau de référence, qui suit un trajet bien distinct (dispositif de type fentes d'Young, Cf. figure 2.2 (a)) : on parle alors d'interférométrie spatiale.

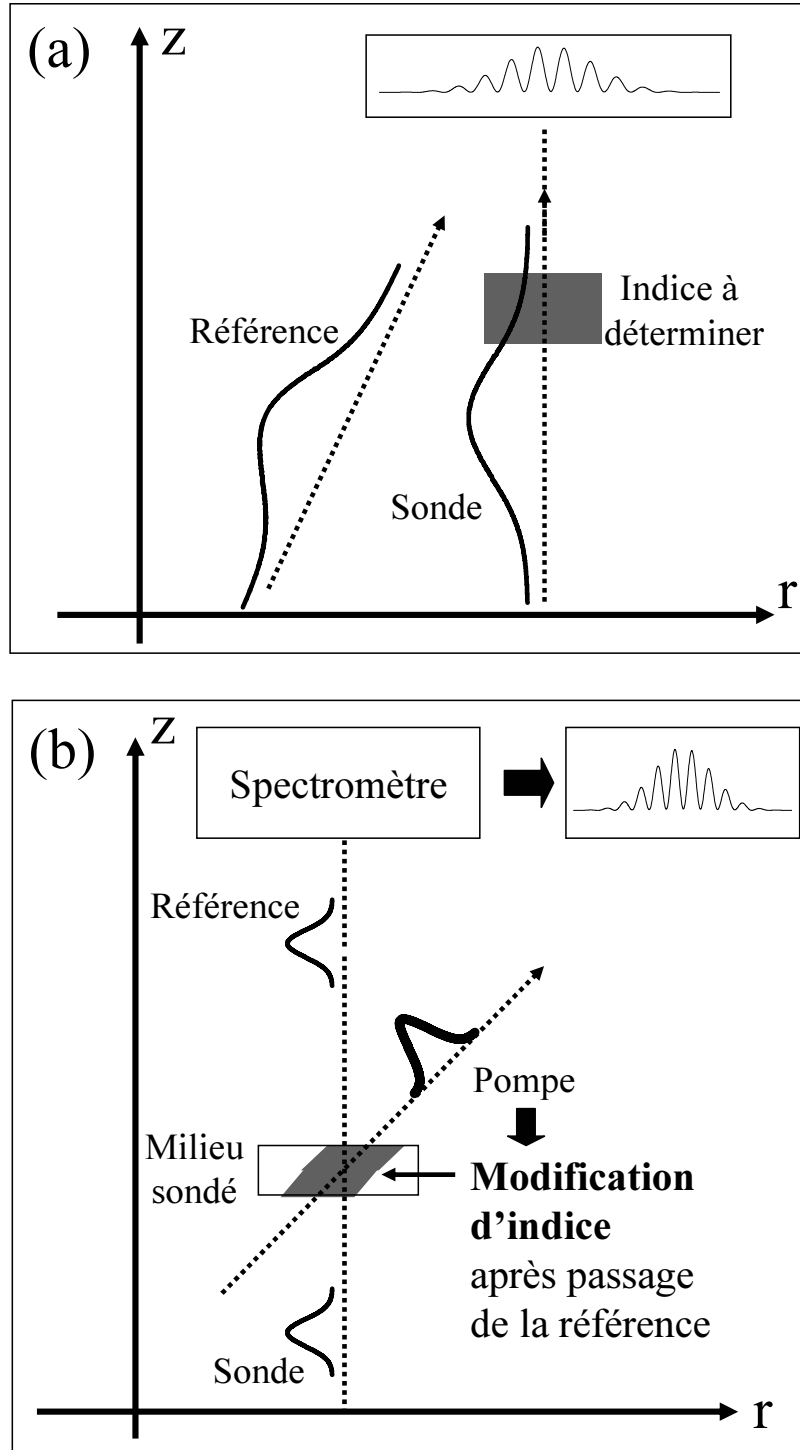


FIG. 2.2: Comparaison entre la méthode standard d'interférométrie spatiale (a), et l'interférométrie fréquentielle (b). z désigne la direction de propagation du faisceau sonde, et r la coordonnée radiale pour ce faisceau.

Dans la technique d'interférométrie fréquentielle, les faisceaux qui interfèrent suivent cette fois des trajets rigoureusement identiques, mais sont décalés et bien séparés temporellement (Cf. figure 2.2 (b)) : ils doivent donc impérativement avoir un caractère impulsionnel. Puisque les faisceaux suivent le même trajet, cette méthode ne permet pas d'avoir accès à l'indice de réfraction d'un milieu, contrairement à l'interférométrie spatiale, mais uniquement à la variation de cet indice entre les passages de la première et de la deuxième impulsion. Cette variation temporelle d'indice est induite par le passage de la pompe dans le milieu. La première impulsion est donc une impulsion de référence, par rapport à laquelle on va mesurer la phase de la seconde impulsion, qui sonde le milieu perturbé par la pompe.

Voyons tout d'abord quel type d'interférences peuvent donner deux impulsions lumineuses décalées temporellement, puis comment ces interférences peuvent être utilisées pour mesurer une variation temporelle d'indice induite par une pompe.

2.2.1 Interférences dans le domaine des fréquences

Il est bien connu qu'un signal $S(t)$ composé de deux fréquences légèrement différentes, c'est-à-dire dont la transformée de Fourier $S(\omega)$ comporte deux pics, présente des battements, qui peuvent être considérés comme des interférences temporelles. En se plaçant dans la situation symétrique, *i.e.* un signal composé $S(t)$ de deux impulsions décalées dans le temps, on obtient cette fois-ci des interférences dans le domaine spectral, *i.e.* sur $S(\omega)$.

Considérons donc deux impulsions femtosecondes de durée τ , identiques à un facteur de phase près, suivant exactement le même trajet, et décalées d'un temps Δt (impulsions dites "jumelles", Cf. figure 2.3 (a)). Le champ électrique total s'écrit alors¹ :

$$E_{tot}(t) = E_1(t) + e^{i\Phi} E_1(t) \otimes \delta(t - \Delta t) \quad (2.3)$$

où $E_1(t)$ est le champ électrique de la première impulsion, et Φ la phase relative des deux impulsions. Le spectre $F_{tot}(\omega)$ correspondant à ce signal est alors² :

$$F_{tot}(\omega) = TF(E_{tot}) = TF(E_1) \cdot (1 + e^{i(\omega\Delta t + \Phi)}) \quad (2.4)$$

Expérimentalement, seule l'amplitude du spectre est mesurée. En posant $I_1(\omega) = |TF(E_1)|^2$, cette amplitude est donnée par :

¹ \otimes désigne le produit de convolution.

²TF désigne l'opérateur de transformation de Fourier.

$$I_{tot}(\omega) = |F_{tot}|^2 = 2I_1(\omega).(1 + \cos(\omega\Delta t + \Phi)) \quad (2.5)$$

Le champ $E_1(t)$ décrit une impulsion de fréquence ω_s , de durée τ : la fonction $I_1(\omega)$ est donc centrée en ω_s , et a une largeur $\Delta\omega$ telle que $\Delta\omega \geq 2\pi/\tau$. Par conséquent, si le temps séparant les deux impulsions est grand devant leur durée ($\Delta t \gg \tau$), l'amplitude $I_{tot}(\omega)$ du spectre des deux impulsions "jumelles" comporte des franges, de périodicité $\Delta\omega_f = 2\pi/\Delta t \ll \Delta\omega$ (Cf. figure 2.3 (b)). La position de ces franges est donnée par la phase relative des deux impulsions. C'est cette propriété qui va nous permettre d'avoir accès aux variations d'indice induites par une impulsion pompe dans un milieu.

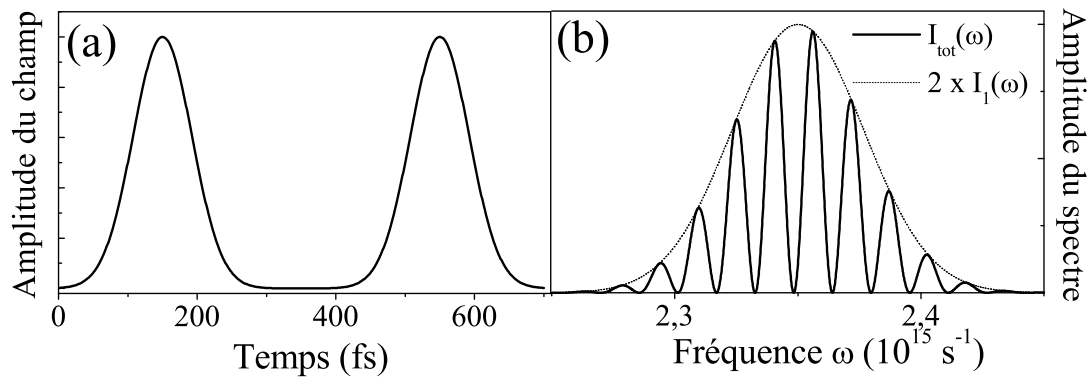


FIG. 2.3: (a) Amplitude du champ électrique de deux impulsions jumelles de durée 100 fs, séparées de 400 fs. (b) Spectre du signal composé de ces deux impulsions. La courbe en pointillés représente le spectre d'une seule des deux impulsions, multiplié par 2.

On peut se demander comment les impulsions jumelles peuvent interférer lorsque $\Delta t \gg \tau$, puisqu'elles sont alors séparées temporellement. La réponse est simple. Le spectre de ces deux impulsions est mesuré grâce à un réseau. Pour pouvoir résoudre les franges d'interférences spectrales, ce dernier doit avoir une résolution $\Delta\omega_R \ll \Delta\omega_f = 2\pi/\Delta t$. Du fait de la dispersion en fréquence qu'il induit, un tel réseau entraîne un étirement temporel $\Delta T = 2\pi/\Delta\omega_R \gg \Delta t$. Cet étirement est donc suffisant pour faire se recouvrir temporellement les deux impulsions : elles peuvent alors interférer.

2.2.2 Mesure des modifications de propriétés optiques induites par une impulsion pompe

Lorsqu'une impulsion pompe perturbe le milieu étudié entre la première et la deuxième impulsion jumelle, la modification des propriétés optiques qui résulte de cette perturbation se traduit d'une part par une modification $\Delta\Phi$ de la phase de l'impulsion sonde, et d'autre part par un facteur \sqrt{T} sur son amplitude, par rapport à la situation sans pompe (Cf. figure 2.4 (a)). En revanche, l'impulsion de référence a traversé un milieu non perturbé. Le champ total en sortie du milieu s'écrit donc à présent :

$$E_{tot}(t) = E_1(t) + \sqrt{T}.e^{i(\Phi+\Delta\Phi)}.E_1(t) \otimes \delta(t - \Delta t) \quad (2.6)$$

et l'amplitude du spectre devient :

$$I_{tot}(\omega) = I_1(\omega).(1 + T + 2.\sqrt{T}.\cos(\omega.\Delta t + \Phi + \Delta\Phi)) \quad (2.7)$$

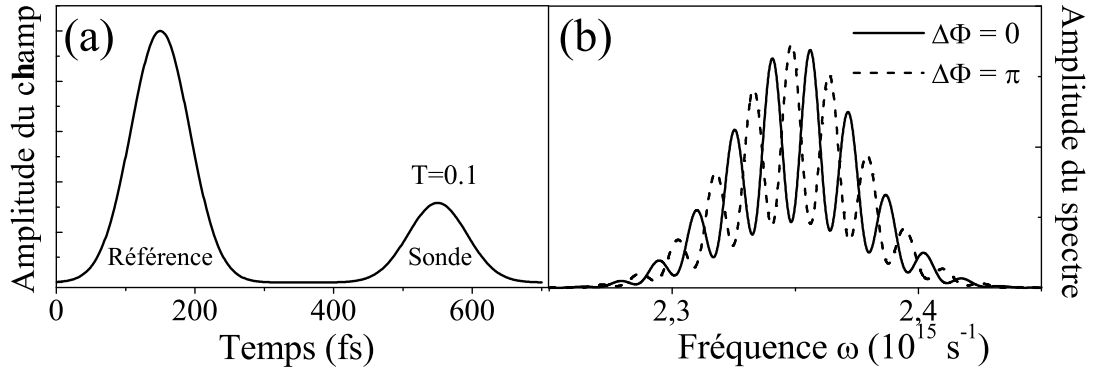


FIG. 2.4: (a) Amplitude du champ électrique de deux impulsions jumelles de durée 100 fs, séparées de 400 fs, lorsqu'une modification des propriétés optiques du milieu entre les deux impulsions entraîne une absorption plus forte pour la seconde impulsion que pour la première (facteur $T=0.1$). (b) Spectre correspondant : en trait plein, cette modification des propriétés optiques est supposée n'entraîner aucun déphasage, en tirets, elle induit un $\Delta\Phi = \pi$.

Ainsi, le changement de phase $\Delta\Phi$ se traduit par un décalage des franges par rapport à leur position en l'absence de pompe (Cf. figure 2.4 (b)). Or, si $Re(\Delta n)$ désigne la partie réelle de la variation d'indice de réfraction induite par la pompe, et Δk la variation de vecteur d'onde correspondante, on a :

$$\Delta\Phi = \Delta k \cdot L = \frac{2\pi L}{\lambda_s} \cdot \text{Re}(\Delta n) \quad (2.8)$$

où L est la longueur du milieu sondé (supposé homogène) et $\lambda_s = 2\pi c/\omega_s$ la longueur d'onde centrale de la sonde dans le vide. Le décalage des franges donne donc accès à $\text{Re}(\Delta n)$. Dans la suite, la quantité $\Delta\Phi$ est appelée déphasage.

Par ailleurs, le contraste des franges, défini par :

$$C = \frac{\text{Max}[I_{tot}(\omega)] - \text{Min}[I_{tot}(\omega)]}{\text{Max}[I_{tot}(\omega)] + \text{Min}[I_{tot}(\omega)]} \quad (2.9)$$

est passé de 1 en l'absence de pompe à $2\sqrt{T}/(1+T)$ (Cf. figure 2.4 (b)). Cette modification du contraste permet donc d'obtenir le facteur T , qui est lié à la fois à la variation de la partie imaginaire de l'indice du milieu, et à la modification de sa réflectivité.

Cette technique donne ainsi accès aux propriétés optiques instantanées du milieu, et, en variant le délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde, à l'évolution temporelle de ces propriétés optiques. Elle est particulièrement adaptée à l'étude en volume des diélectriques à grande bande interdite excités par laser, du fait de la parfaite transparence de ces solides sur une large gamme spectrale.

Soulignons que la pompe induit également une variation de la vitesse de groupe de la sonde dans le milieu, dont nous n'avons pas tenu compte ici. La démonstration rigoureuse du fait que le décalage des franges d'interférences est bien déterminé par la variation de vitesse de phase (*i.e.* par la variation d'indice), et que la variation de vitesse de groupe n'a aucune influence, est présentée en annexe A.

2.3 Indice de réfraction d'un diélectrique excité

Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus par l'application de l'interférométrie fréquentielle aux diélectriques [2–4], et nous nous basons sur ces résultats pour montrer comment cette technique peut être utilisée pour mesurer la densité d'excitation dans ces solides. Deux types d'évolution temporelle de $\Delta\Phi = (2\pi L/\lambda_s) \cdot \text{Re}(\Delta n)$ ont été observées, selon les isolants étudiés. Ces deux évolutions temporelles typiques sont représentées sur la figure 2.5, avec les cas de MgO et de SiO_2 . Dans les deux cas, le déphasage est positif au voisinage du délai nul, puis devient assez brusquement négatif. Dans certains solides seulement, il évolue ensuite à nouveau vers une valeur positive. Les flèches portées sur ces figures indiquent les délais typiques auxquels nous nous sommes placés pour

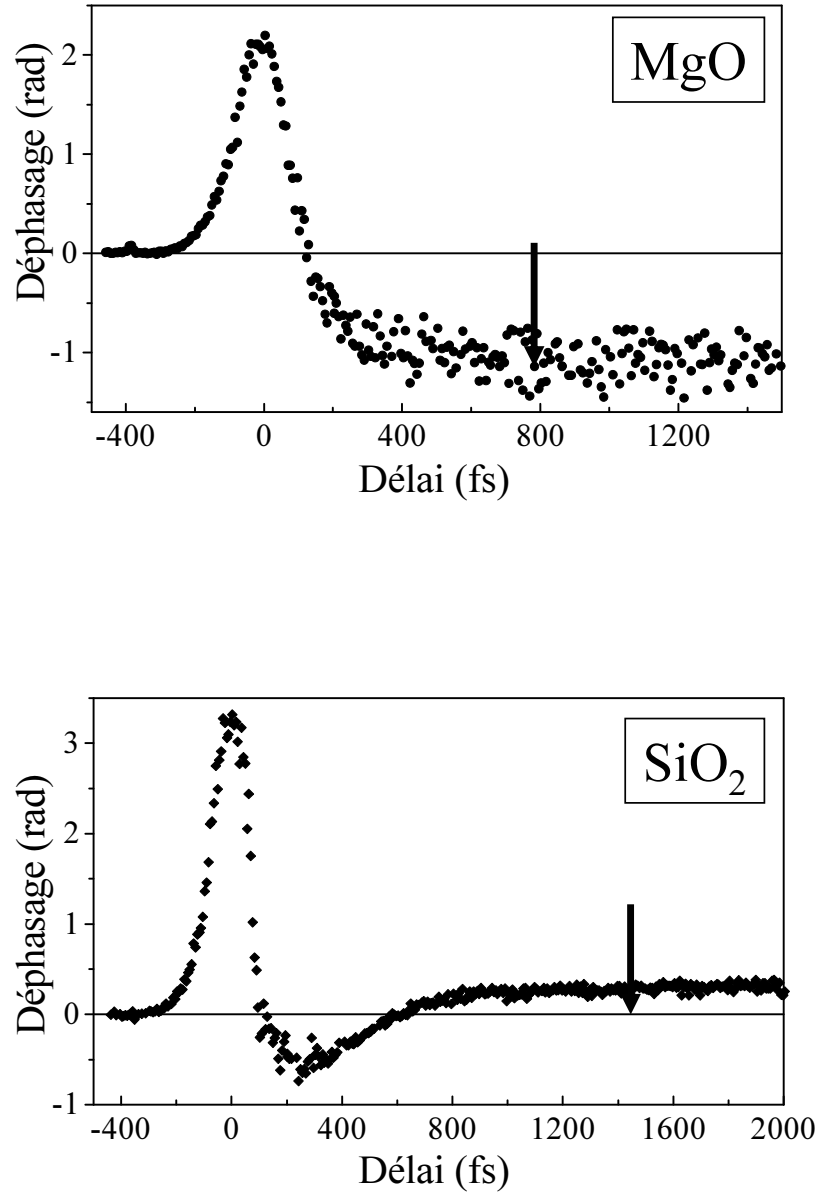


FIG. 2.5: Illustration des deux types d'évolution temporelle du déphasage observées dans les diélectriques excités par laser. Mesures effectuées avec une sonde à 400 nm, sur des solides excités par une pompe à 790 nm, de durée ≈ 60 fs. En haut, MgO, $I_{pompe}=30$ TW/cm², et en bas SiO₂, $I_{pompe}=55$ TW/cm². Les flèches indiquent les délais typiques auxquels les mesures présentées dans la suite de chapitre ont été réalisées.

effectuer les mesures envisagées en début de chapitre, devant donner accès à la densité d'excitation dans le solide.

2.3.1 Déphasage dû à l'effet Kerr

La contribution $\Delta\Phi > 0$ au déphasage pour les délais courts est observée uniquement lorsqu'il existe un recouvrement temporel entre la pompe et la sonde. Ce déphasage positif s'explique de la façon suivante. L'intensité élevée du faisceau pompe impose de prendre en compte les termes non-linéaires en champ dans la polarisation électronique induite dans le solide par la superposition de la pompe et de la sonde. Pour un solide avec symétrie d'inversion, le premier terme non-linéaire non-nul est donné par la susceptibilité d'ordre 3. Ce terme introduit un couplage entre la pompe et la sonde, qui se traduit par le fait que l'indice de réfraction vu par la sonde en présence de la pompe est modifié [5]. Cette modification d'indice peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta n = n_2 \cdot I \quad (2.10)$$

où I est l'intensité de la pompe, et n_2 est l'indice de réfraction non-linéaire. Cet effet est appelé effet Kerr optique. Dans le cas des solides diélectriques, le coefficient n_2 est positif, ce qui explique la première partie des courbes $\Delta\Phi(t)$.

2.3.2 Déphasage dû aux porteurs libres

Le fait que le déphasage devienne ensuite négatif est dû à l'excitation de paires électron-trou par la pompe. Du fait de la masse effective élevée des trous (Cf. chapitre 1), la contribution de ces derniers aux variations d'indice est généralement négligée. Le modèle le plus simple pour rendre compte des modifications de propriétés optiques du solide par les électrons de conduction est le modèle de Drude. L'utilisation de ce modèle revient à considérer ces porteurs comme libres, c'est-à-dire que la bande de conduction du solide est parabolique et isotrope. L'indice complexe n à la fréquence ω_s de la sonde d'un solide comportant une densité N d'électrons de conduction est alors donné par :

$$n^2(\omega_s) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n_1^2 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_s^2 + i\omega_s\omega_c} \quad (2.11)$$

avec :

n_1 indice du solide non-excité,

ω_c fréquence de collision des électrons de conduction.

ω_{pl}^2 est la fréquence plasma du gaz d'électrons de conduction, donnée par :

$$\omega_{pl}^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \quad (2.12)$$

où m^* est la masse effective des électrons.

En prenant la limite de l'équation (2.11) lorsque $\omega_c \rightarrow 0$, on voit immédiatement que la présence d'électrons de conduction implique une variation négative de la partie réelle de l'indice, donc un déphasage négatif. Le terme en ω_c introduit une partie imaginaire dans la constante diélectrique. Cette partie imaginaire traduit la possibilité qu'ont les électrons de conduction d'absorber des photons lorsqu'ils subissent des collisions. Dans les solides diélectriques, nous avons vu que ce sont principalement les collisions avec les phonons qui sont responsables de cette absorption (Cf. chapitre 1).

En vue de la suite de ce chapitre, rappelons que la densité $N_c(\omega)$ pour laquelle $\omega_{pl} = \omega$ est appelée densité critique à la fréquence ω [6]. Cette densité est donnée par :

$$N_c(\omega) = \frac{\varepsilon_0 m^*}{e^2} \cdot \omega^2 \quad (2.13)$$

Une onde lumineuse de fréquence ω est fortement réfléchiée par un gaz d'électrons libres de densité supérieure à $N_c(\omega)$. C'est seulement lorsque $\omega_c = 0$ que cette réflexion peut être totale (cas d'un gaz d'électrons non collisionnel).

2.3.3 Déphasage dû aux porteurs piégés

Comme nous l'avons vu, dans certains solides (MgO, Al_2O_3), $\Delta\Phi$ reste négatif à l'échelle de temps accessible par cette technique (quelques dizaines de picosecondes). D'après les considérations précédentes, cette observation montre que les électrons de conduction ont une grande durée de vie dans ces solides.

Dans d'autres cas ($SiO_2, NaCl$), on observe une troisième partie dans la courbe $\Delta\Phi(t)$, où le déphasage redevient positif. Il a été démontré que cette évolution est due à la relaxation du gaz d'électron-trou sous forme d'excitons auto-piégés (STE, Cf. chapitre 1). Dans un STE, l'électron et le trou sont dans un état lié : le spectre d'excitation de ce système comporte donc un certain nombre de niveaux discrets. Si l'on ne prend en compte qu'un seul de ces états excités discrets, situé à une énergie $\hbar\omega_{tr}$ du niveau fondamental, l'indice d'un solide comportant une densité N_{tr} de STE est donné par¹ [7] :

¹Dans l'hypothèse simple où il existe un seul niveau excité, la force d'oscillateur de la transition est nécessairement égale à 1 (règle de Thomas-Reiche-Kuhn).

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n_1^2 + \frac{N_{tr}e^2}{m\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_{tr}^2 - \omega_s^2} \quad (2.14)$$

où m est la masse de l'électron. La présence de STE induit donc une variation d'indice positive si la fréquence de la sonde est inférieure à ω_{tr} . Cette condition est effectivement remplie pour les mesures présentées sur la figure 2.5 dans SiO_2 , qui ont été réalisées avec $\hbar\omega_s = 3.1 \text{ eV}$, alors que $\hbar\omega_{tr} = 5.2 \text{ eV}$ pour ce solide. La technique d'interférométrie fréquentielle a ainsi permis de montrer [3, 4] qu'à des intensités de quelques TW/cm^2 , la totalité des porteurs photoexcités dans SiO_2 forment des STE, avec une cinétique exponentielle, de temps caractéristique $\tau = 150 \text{ fs}$ indépendant de la densité d'excitation.

2.3.4 Autres contributions à la variation d'indice

a- Déplétion de la bande de valence

La constante diélectrique ε_1 et l'indice de réfraction n_1 d'un isolant sont liés à la polarisabilité moyenne χ des ions le constituant par la relation de Clausius-Mossotti [8] :

$$n_1^2 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{3N_V\chi}{3 - N_V\chi} \quad (2.15)$$

où N_V est la densité d'électrons de valence du solide non-excité. En injectant des porteurs de la bande de valence dans la bande de conduction, l'impulsion pompe modifie la densité d'électrons de valence, et par conséquent n_1 . Tant que la densité de trous N créée par la pompe est faible devant N_V , cette contribution à la variation d'indice est négligeable. Néanmoins, dans le cas général, il convient de remplacer le terme n_1^2 dans les équations (2.11) et (2.14) par :

$$\tilde{n}_1^2 = 1 + \frac{3(N_V - N)\chi}{3 - (N_V - N)\chi} \quad (2.16)$$

χ peut être déterminé à partir de l'indice de réfraction du solide, qui est généralement connu, en inversant la relation (2.15).

b- Déphasage à la transmission

Un déphasage supplémentaire peut se produire lorsque la sonde traverse l'interface vide-milieu excité : il est donné par la phase du coefficient de transmission en

amplitude t , ce coefficient étant lui-même obtenu par les équations de Fresnel [9]. Dans le cas d'onde en incidence normale, on a :

$$t = 1 - r = 1 - \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \quad (2.17)$$

où ε est la constante diélectrique complexe du solide excité. La figure 2.6 représente le déphasage à la transmission lorsque la pompe excite des électrons de conduction, en fonction de la densité N de ces électrons, dans le cas d'une sonde à 400 nm.

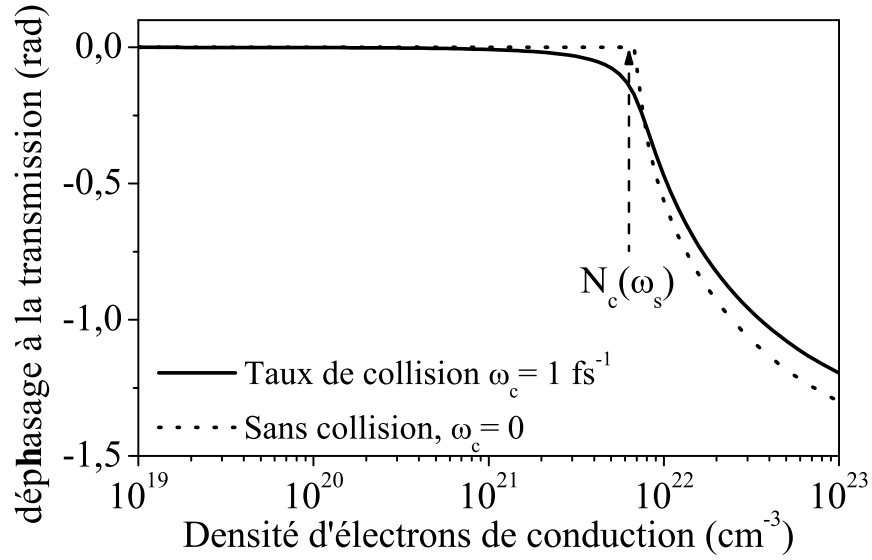


FIG. 2.6: Déphasage subi par une sonde à 400 nm lors de sa transmission à l'interface vide-solide excité, en fonction de la densité N d'électrons de conduction dans le solide.

Cette courbe a été calculée en utilisant l'équation (2.17), avec une constante diélectrique ε donnée par le modèle de Drude (équation (2.11)). Ainsi, dans le cas d'un gaz d'électrons, on constate que cette contribution au déphasage total devient importante uniquement lorsque $N \gtrsim N_c(\omega_s)$.

Cette propriété est facile à établir dans la limite où $\omega_c \rightarrow 0$ (gaz d'électrons non-collisionnel). En supposant pour simplifier que $n_1 = 1$, on a alors :

$$\sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_s^2}} \text{ pour } N \leq N_c(\omega_s) \quad (2.18)$$

$$\sqrt{\varepsilon} = i \cdot \sqrt{\frac{\omega_{pl}^2}{\omega_s^2} - 1} \text{ pour } N > N_c(\omega_s) \quad (2.19)$$

Lorsque $N \leq N_c(\omega_s)$, $\sqrt{\varepsilon}$ est réel : t l'est donc également, et le déphasage à la transmission est nul. Pour $N > N_c(\omega_s)$, il est facile de montrer à partir de (2.17) et (2.19) que :

$$\text{Arg}(t) = \arctan(-x) \quad (2.20)$$

avec $x = \sqrt{\omega_{pl}^2/\omega_s^2 - 1}$. Cette courbe est représentée en pointillés sur la figure 2.6 (courbe $\omega_c = 0$). Lorsque $N \rightarrow \infty$, $x \rightarrow \infty$, et le déphasage à la transmission tend donc vers $-\pi/2$.

2.3.5 Relation entre déphasage et densité d'excitation

Pour un délai quelconque, le déphasage est déterminé par la somme des contributions à la variation d'indice de l'effet Kerr optique, des électrons de conduction, et éventuellement des électrons piégés. En revanche, pour des délais suffisamment grands, tels que ceux indiqués par les flèches sur la figure 2.5, Δn est simplement donné par les expressions (2.11) ou (2.14), selon le solide étudié. On peut utiliser ces relations pour déterminer l'évolution de $\Delta\Phi$ avec la densité d'excitation N en fin d'impulsion. Cette évolution est représentée sur la figure 2.7, dans le cas d'un solide où ne se forment pas de STE. On constate que $\Delta\Phi$ est proportionnel à N jusqu'à des densités de l'ordre de la densité critique de la sonde ($N_c \approx 8.10^{21}$ pour une sonde à 400 nm) : ainsi, on peut considérer que la mesure de $\Delta\Phi$ pour des délais suffisamment grands est équivalente à une mesure de la densité totale d'excitation créée dans le solide par l'impulsion pompe.

Cette relation linéaire entre $\Delta\Phi$ et N est facile à établir dès lors que $N \ll N_c(\omega_s)$ et $N \ll N_V$. La partie imaginaire de ε est alors petite devant sa partie réelle, et on peut par conséquent poser :

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \approx n_1^2 + k.N \quad (2.21)$$

avec :

$$k = -\frac{e^2}{m^*\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_s^2 + \omega_c^2} - \frac{3\chi}{3 - N_V\chi} \quad (2.22)$$

Δn est alors donné par :

$$\Delta n = \sqrt{n_1^2 + k.N} - n_1 \quad (2.23)$$

A suffisamment basse densité, on a $k.N \ll n_1$, et on peut effectuer un développement limité de la racine carrée, ce qui donne :

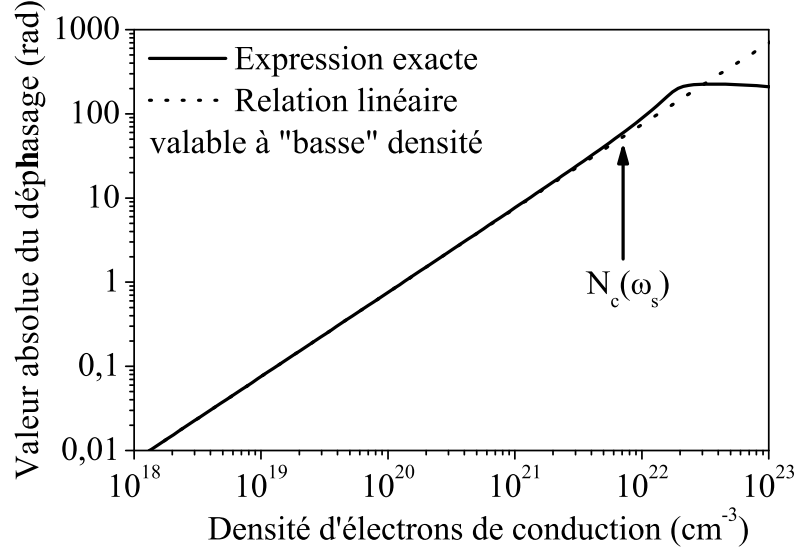


FIG. 2.7: Evolution du déphasage dû aux électrons de conduction avec la densité d'excitation, dans le cas d'un solide où les électrons ne se piègent pas. Taux de collision $\omega_c = 10^{15} \text{ s}^{-1}$, masse effective $m^* = m_{\text{libre}}$, $N_V = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, longueur sondée de $10 \text{ } \mu\text{m}$, sonde à 400 nm . Le déphasage dû à la transmission de la sonde n'a pas été pris en compte pour ce calcul. Il n'intervient que lorsque $N \gtrsim N_c(\omega_s)$

$$\Delta n \approx \frac{k \cdot N}{2n_1} \quad (2.24)$$

En négligeant le déphasage à la transmission ($N \ll N_c(\omega_s)$), on a $\Delta\Phi = (2\pi L/\lambda_s) \cdot \text{Re}(\Delta n)$, et la relation entre déphasage et densité d'excitation est donc :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda_s} \cdot \frac{k}{2n_1} \cdot N \quad (2.25)$$

De la même façon, dans le cas d'un diélectrique où les porteurs excités se piègent, l'équation (2.14) permet de montrer que le déphasage dû aux STE varie linéairement avec leur densité N_{tr} , sur une large gamme de densité. Dans le cas de SiO_2 , nous avons vu que l'ensemble des électrons de conduction excités par laser forment des STE : la mesure de N_{tr} donne donc la densité d'excitation totale.

2.4 Montage expérimental

Nous présentons dans un premier temps les éléments essentiels du montage expérimental d'interférométrie fréquentielle, puis le dispositif plus complexe utilisé pour l'étude du claquage optique.

2.4.1 Montage expérimental pour l'interférométrie fréquentielle

Ce montage expérimental est présenté sur la figure 2.8. Les deux impulsions jumelles sont produites au moyen d'un interféromètre de Michelson. Le chemin optique est allongé le long d'un des bras, afin de produire l'impulsion sonde. Ces impulsions sont ensuite focalisées sur l'échantillon, puis envoyées dans un spectromètre. Entre l'échantillon et le spectromètre, elles passent par une lentille de reprise, qui permet de faire l'image de la zone sondée sur la fente d'entrée du spectromètre. On obtient ainsi une résolution spatiale le long de cette fente d'entrée, perpendiculairement à l'axe de dispersion spectrale du spectromètre. Cette coordonnée spatiale est notée r dans la suite de ce chapitre. Avant le spectromètre, une partie du faisceau sonde est prélevée et envoyée vers une caméra CCD, de façon à visualiser la zone sondée sur un moniteur vidéo.

Le spectromètre est un système classique comprenant deux miroirs toriques et un réseau plan (système commercial Jobin-Yvon). L'acquisition du spectre se fait sur une caméra CCD. L'image 2D mesurée, qui correspond à $I(\lambda, r)$, est transférée vers un ordinateur, qui effectue la transformée de Fourier de l'intensité sur chaque ligne $r=\text{constante}$. Le phase relative Φ des impulsions jumelles est donnée par la phase de cette transformée de Fourier en Δt (Cf. annexe A). Du fait notamment des défauts de planéité des miroirs du Michelson, Φ n'est pas constante sur la hauteur de la fente d'entrée du spectromètre, même en l'absence de pompe. Pour éliminer cette ligne de base parasite, on réalise avant chaque mesure avec la pompe une mesure de référence sans pompe. Le déphasage $\Delta\Phi$ dû à la pompe est obtenu en faisant la différence des phases mesurées avec et sans pompe.

Le décalage temporel typique des deux impulsions est de l'ordre de quelques picosecondes. La valeur maximale de cet écart temporel est fixée par la résolution spectrale du spectromètre (variable selon le réseau utilisé) : ce dernier doit pouvoir résoudre de très petits déplacement des franges spectrales. Sa valeur minimale est déterminée par la largeur du spectre des impulsions jumelles.

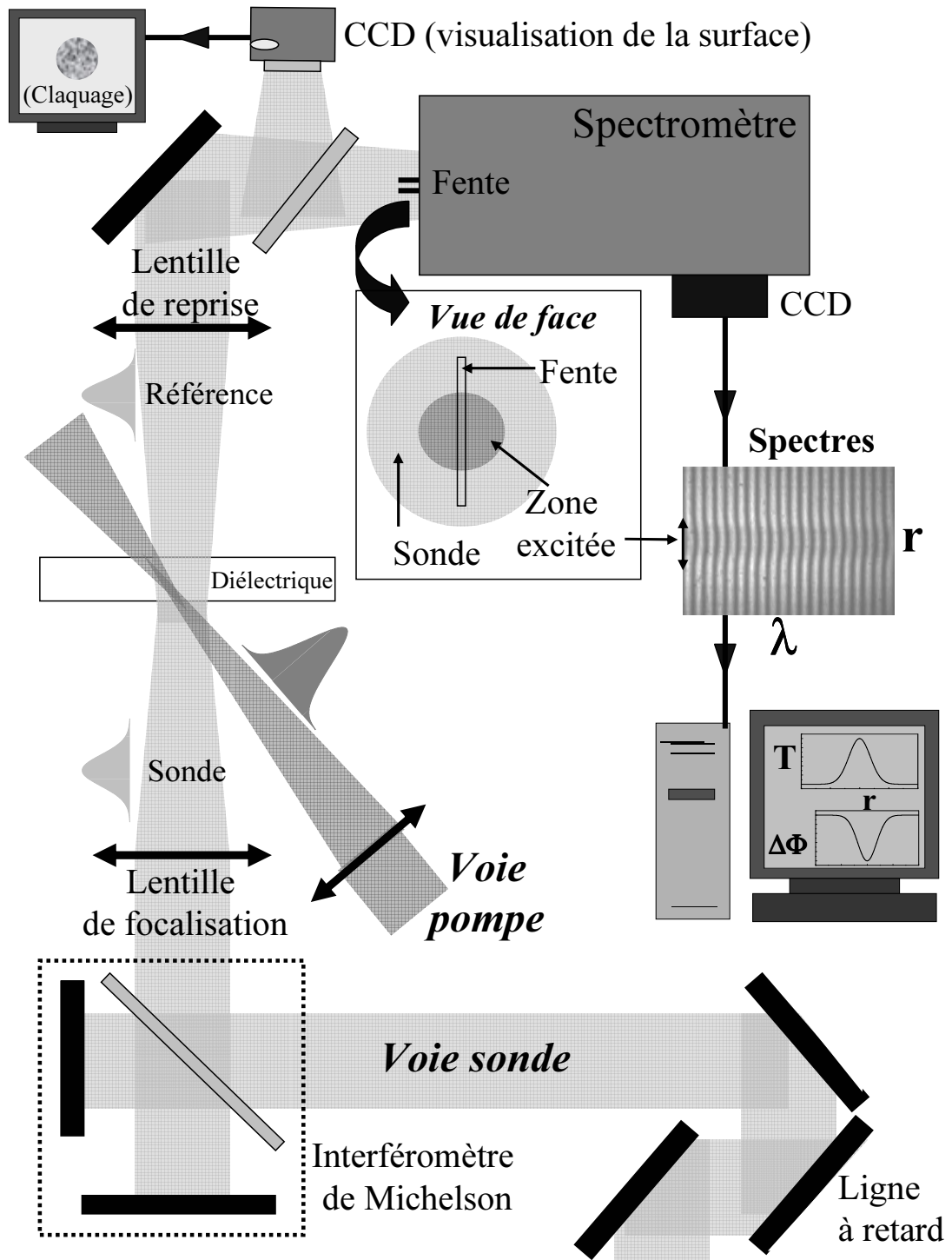


FIG. 2.8: Schéma de principe d'une expérience d'interférométrie fréquentielle. Les échelles ne sont pas respectées.

On se place généralement dans des conditions telles que la tâche focale du faisceau sonde sur l'échantillon ait un diamètre supérieur à celui de la tâche focale du faisceau pompe (Cf. figure 2.8, notamment l'encart "vue de face"). De plus, le grandissement du système d'imagerie sur la fente d'entrée du spectromètre est choisi de telle sorte que la zone perturbée par la pompe couvre seulement une fraction de la hauteur de la fente. Moyennant ces deux conditions, on mesure le déphasage à la fois dans des zones perturbées et non perturbées de l'échantillon (Cf. encart de la figure 2.8). L'une des applications intéressantes de cette configuration est que l'on peut tirer parti de la linéarité de l'effet Kerr optique avec l'intensité (équation (2.10)) pour déterminer le profil spatial du faisceau pompe (Cf. figure 2.9). Toutes les valeurs de déphasage données dans la suite de ce chapitre ont été mesurées au maximum du profil spatial de la pompe.

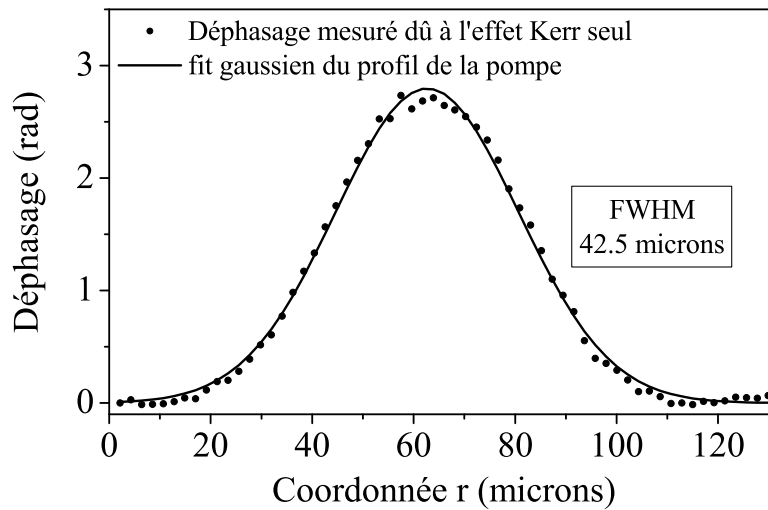


FIG. 2.9: Profil spatial du déphasage dans MgO, lorsque seul l'effet Kerr contribue à la variation d'indice (début d'impulsion pompe ou faible intensité de pompe). Etant donné la linéarité de cet effet en intensité, on obtient ainsi directement le profil spatial de la pompe.

Ce montage expérimental permet de mesurer des déphasages de l'ordre du centième de radians, ce qui correspond à un décalage des franges d'environ deux millièmes d'interfrange.

2.4.2 Montage pour l'étude du claquage optique

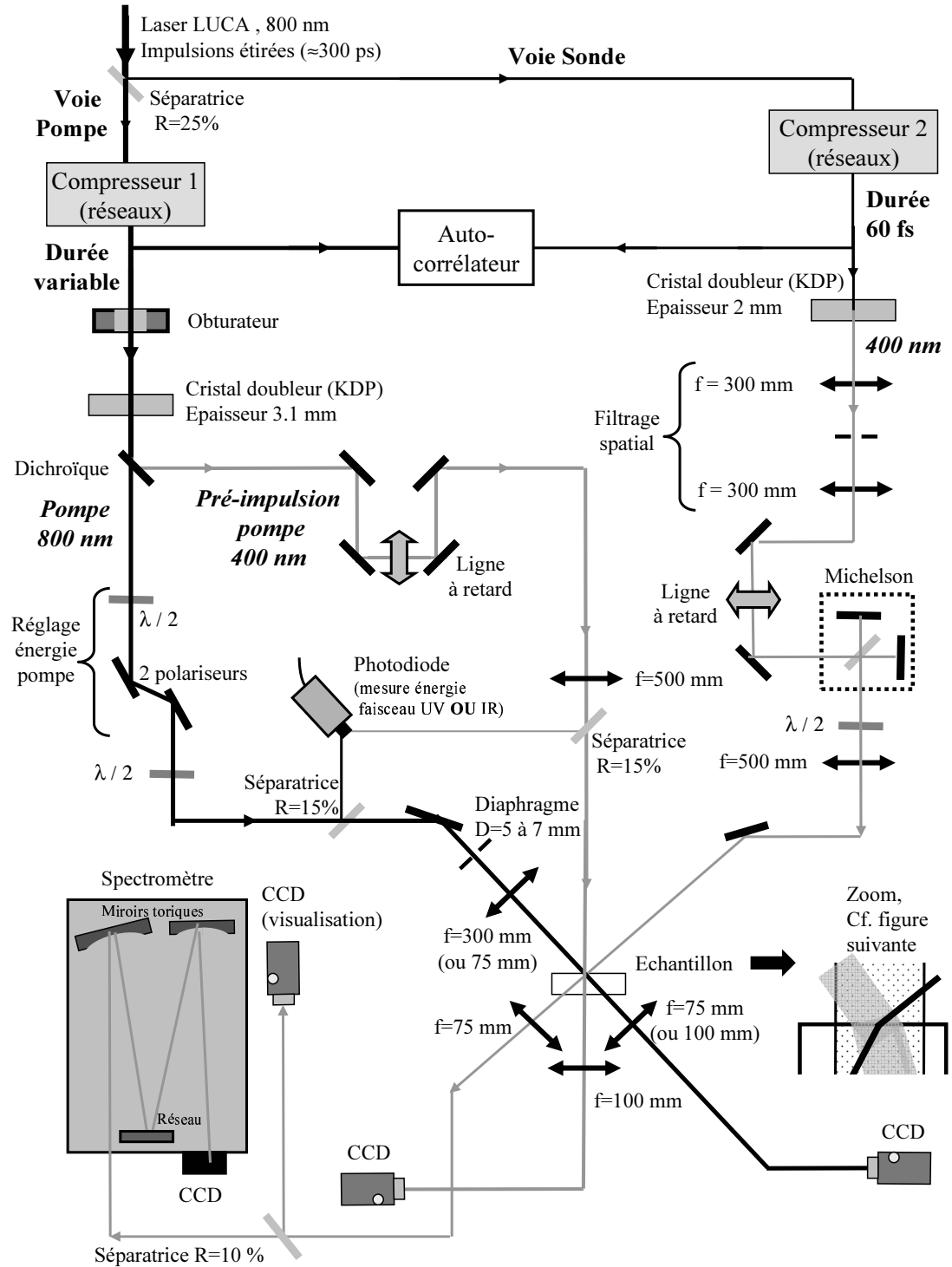


FIG. 2.10: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude du claquage optique par interférométrie fréquentielle.

Le montage expérimental utilisé est schématisé sur la figure 2.10. Il inclue bien évidemment le dispositif d'interférométrie fréquentielle présenté au paragraphe précédent. Trois faisceaux sont utilisés : un faisceau pompe, un faisceau sonde, composé des deux impulsions jumelles, et un faisceau "pré-pompe", uniquement utilisé pour les mesures de $\Delta\Phi$ sur un solide pré-excité.

a- Choix des longueurs d'onde et de la géométrie

La pompe a une longueur d'onde $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ de 790 nm (fondamental du laser Ti-Sa). L'étude du claquage optique implique *a priori* d'effectuer des mesures à de fortes densités d'électrons de conduction, éventuellement supérieures à la densité critique de la pompe ($N_c(\omega_p) \approx 1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Afin de limiter l'absorption et la réflexion de la sonde par ces électrons, qui peuvent rendre toute mesure impossible si elles sont trop fortes, nous avons effectué les mesures dans les conditions suivantes :

- L'harmonique deux ($\lambda_s = 2\pi c/\omega_s \approx 400 \text{ nm}$) du laser est utilisée comme sonde. Pour une même densité d'excitation dans le solide, on obtient ainsi une meilleure transmission qu'avec une sonde à 790 nm, car l'absorption par les électrons de conduction est d'autant plus faible que la longueur d'onde de rayonnement est petite (Cf. chapitre 1). Ceci permet également de sonder un milieu où la densité de porteurs libres est supérieure à la densité critique de la pompe, car $N_c(\omega_s) = 4 \cdot N_c(\omega_p)$.
- La tâche focale du faisceau pompe est de faible diamètre (de 10 à 40 μm), afin de réduire la longueur sondée L (Cf. figure 2.11), donc l'absorption du faisceau sonde.
- L'angle entre les faisceaux pompe et sonde avant leur entrée dans l'échantillon est de 90° , ce qui permet de minimiser la longueur sondée L pour un même diamètre de faisceau pompe (Cf. figure 2.11), là encore afin de réduire l'absorption de la sonde. Du fait de la réfraction, cet angle est plutôt de l'ordre de 45° dans le solide.

De façon à s'affranchir des phénomènes d'auto-focalisation et d'auto-défocalisation du faisceau pompe dans le solide, nous avons sondé une zone aussi proche que possible de la surface, en superposant spatialement les différents faisceaux en surface. Dans les conditions de focalisation utilisées, le diamètre du faisceau pompe ne varie que de quelques pour-milles sur la longueur sondée (longueur de Rayleigh de l'ordre du millimètre pour une longueur sondée de l'ordre de la dizaine de microns), et peut donc être considéré comme constant sur cette distance, ce qui justifie la représentation adoptée sur la figure 2.11.

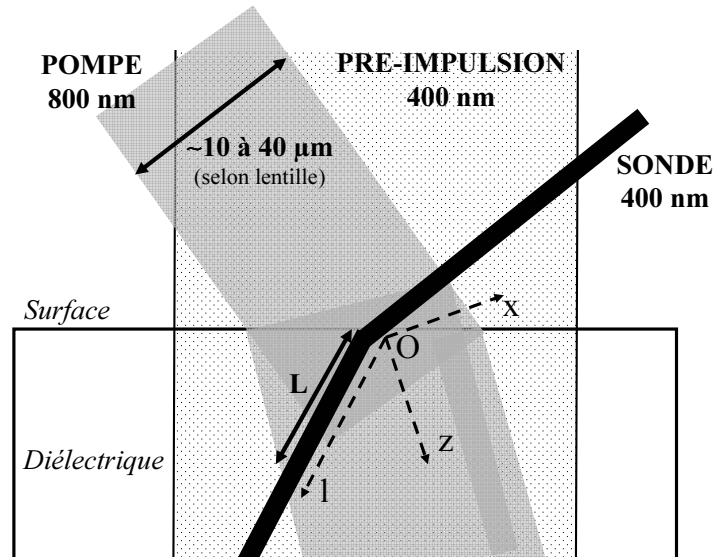


FIG. 2.11: Zoom sur l'échantillon, illustrant les directions et diamètres relatifs des trois faisceaux. Seule la partie de la sonde passant dans la fente d'entrée du spectromètre est représentée. Le diamètre de la sonde est en réalité supérieur à ceux des deux pompes, et permet d'obtenir le profil spatial du déphasage perpendiculairement au plan de cette figure. L est la longueur sondée dans les expériences à une seule impulsion pompe, et est de l'ordre de 5 à 20 μm selon la lentille utilisée pour focaliser la pompe.

Du fait de l'angle non-nul entre les faisceaux pompe et sonde, et du profil spatial de la pompe, le milieu sondé est nécessairement inhomogène. Cette inhomogénéité d'origine géométrique selon Ox est facile à prendre en compte dans les simulations. Nous verrons que ce milieu peut également être inhomogène selon la direction de propagation de la pompe (Oz), du fait de l'absorption que subit ce faisceau. Par abus de langage, le milieu sondé sera dans la suite de ce chapitre qualifié d'homogène si cette inhomogénéité selon Oz peut être négligée, et cela malgré l'existence inévitable d'un gradient d'excitation selon Ox .

b- Mesures en fonction de l'énergie de la pompe

La combinaison d'une lame $\lambda/2$ et de deux polariseurs permet de faire varier l'énergie de l'impulsion pompe avec une très bonne dynamique. Grâce à une lame de prélèvement et à une photodiode calibrée, cette énergie est mesurée à chaque tir. Ce dispositif permet la mesure du déphasage en fonction de l'énergie de l'impulsion pompe tir à tir.

c- Mesures en fonction de la durée de la pompe

La voie pompe et la voie sonde utilisent des compresseurs différents, ce qui permet de faire varier la durée de la pompe sans changer celle de la sonde : on peut ainsi mesurer le déphasage avec une résolution temporelle de l'ordre de 60 fs, pour des durées de pompe allant jusqu'à une dizaine de picosecondes.

La durée de chaque impulsion est mesurée au moyen d'un auto-corrélateur. Par ailleurs, la mesure de $\Delta\Phi(t)$ à intensité suffisamment basse pour que seul l'effet Kerr ($\Delta n = n_2 I$) contribue au déphasage fournit la courbe d'intercorrrelation temporelle de la pompe et de la sonde, ce qui donne directement la durée de l'impulsion pompe au niveau de l'échantillon lorsque cette dernière est beaucoup plus longue que la sonde (Cf. figure 2.12). Si cette condition est remplie, on dispose donc de deux méthodes pour déterminer la durée de la pompe.

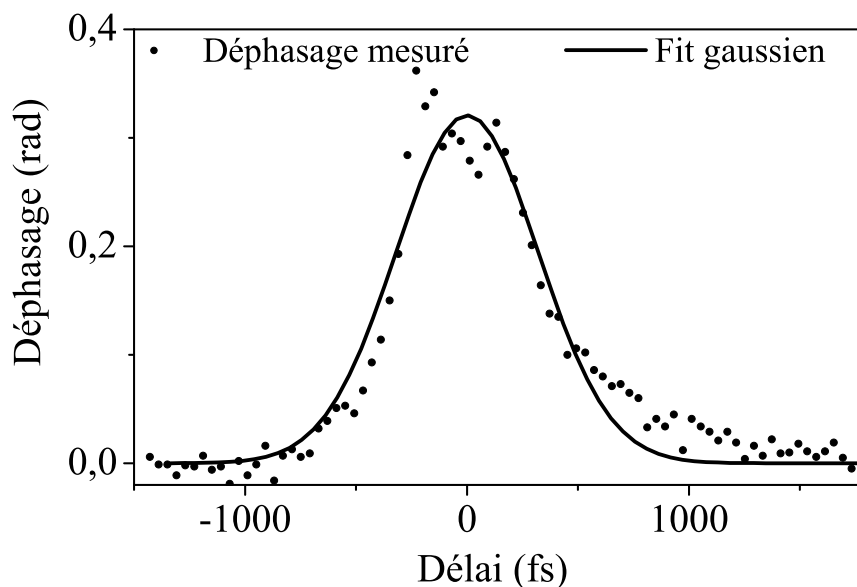


FIG. 2.12: Evolution temporelle du déphasage dans SiO_2 , pour une intensité de pompe suffisamment basse ($I_{\text{pompe}} \approx 10 \text{ TW/cm}^2$) pour que seul l'effet Kerr contribue aux variations d'indice (densité d'excitation créée par la pompe très faible). Mesure réalisée avec une sonde de 60 fs et une pompe de 750 fs (FWHM).

d- Mesures avec une pré-impulsion

Nous avons utilisé une pré-impulsion à 400 nm. Cette pré-impulsion injecte des électrons dans la bande de conduction, qui vont éventuellement permettre à la

pompe de déclencher une avalanche électronique plus importante que lorsqu'elle interagit avec un solide non-excité. Comme nous l'avons vu, ces électrons de conduction modifient l'indice du solide. Si le profil spatial de l'excitation créée par la pré-impulsion est de dimension comparable à la tache focale de la pompe, ces modifications d'indice entraînent une diffraction du faisceau pompe (Cf. figure 2.13 (a)). Afin d'éviter cela, nous avons fait en sorte que ce profil d'excitation ait un diamètre (FWHM) de l'ordre de $30\text{ }\mu\text{m}$, pour un diamètre de faisceau pompe de l'ordre de $12\text{ }\mu\text{m}$. (Cf. figure 2.11 et 2.13 (b)). L'utilisation de faisceaux de diamètres très différents permet également d'assurer une bonne superposition spatiale à chaque tir, malgré les éventuelles fluctuations de position.

Par ailleurs, une ligne à retard sur la voie de la pré-impulsion permet d'ajuster le temps la séparant de l'impulsion pompe.

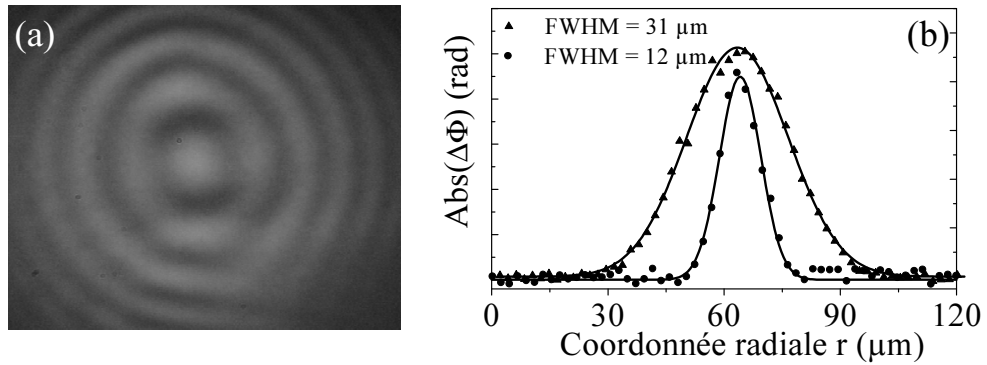


FIG. 2.13: (a) Image du faisceau pompe après l'échantillon, lorsque ce dernier est préalablement excité par une pré-impulsion de même diamètre que la pompe. On observe une diffraction du faisceau, due au gradient d'indice créé par les électrons excités par la pré-impulsion. (b) Configuration utilisée pour éviter ce phénomène : profils spatiaux du déphasage induit par les électrons libres excités par la pré-impulsion (triangles) et du déphasage dû à l'effet Kerr induit par la pompe (ronds). Les courbes en trait plein sont des fits gaussiens.

e- Critère de claquage optique

Lors de ces expériences, nous avons réalisé des mesures en-dessous et au-dessus du seuil de claquage. L'échantillon était déplacé de quelques dizaines de microns après chaque tir, afin de ne jamais effectuer de mesure sur une zone déjà endommagée. Deux diagnostics ont été utilisés pour déterminer, à chaque tir, si l'impulsion pompe avait induit ou non une destruction du solide. Soulignons que le claquage optique a toujours été observé en surface du solide.

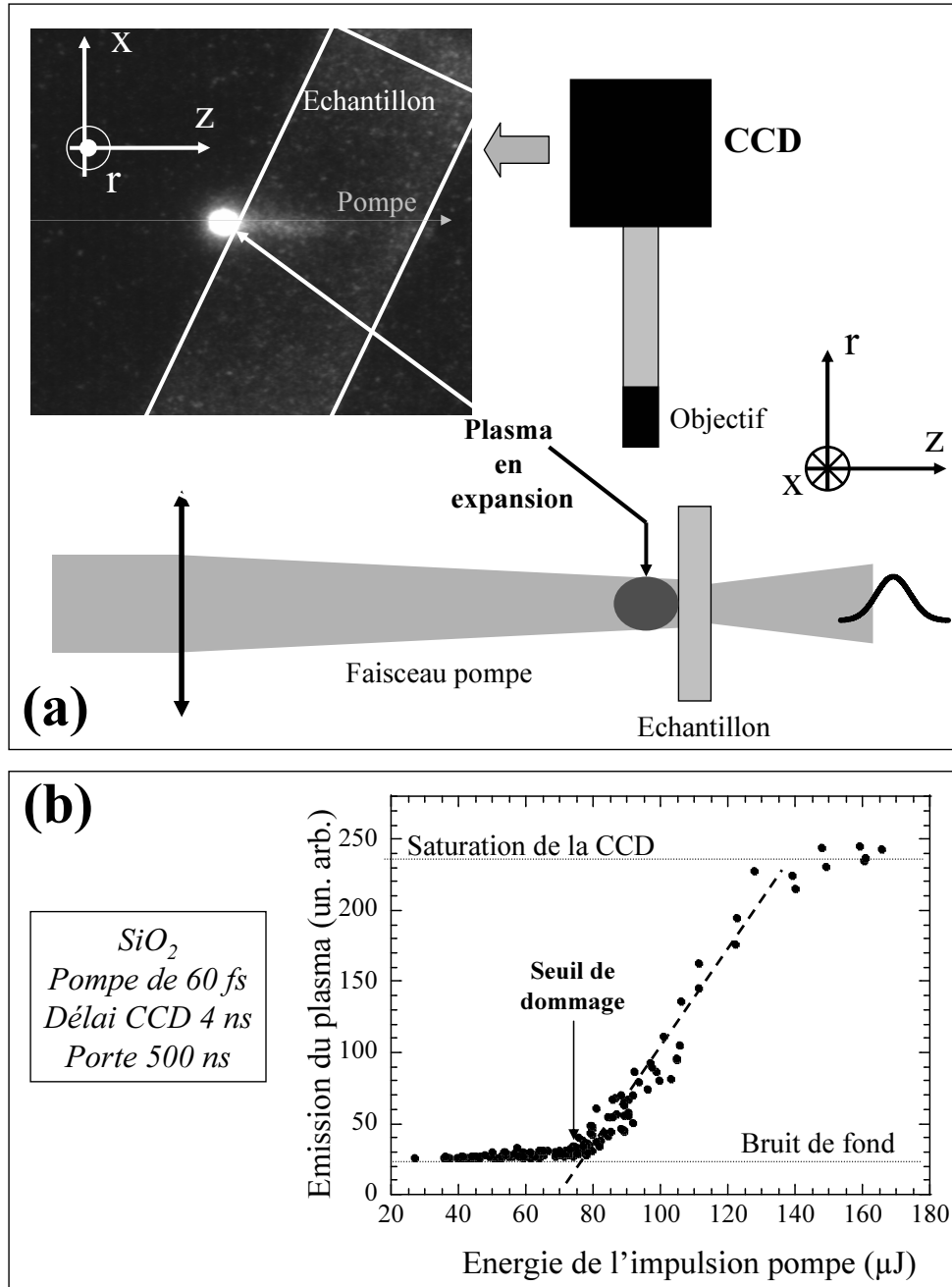


FIG. 2.14: Dispositif utilisé pour mesurer l'émission lumineuse après l'impulsion pompe. La courbe du bas présente un résultat typique, et montre comment cette mesure a permis de définir un seuil de dommage. Les valeurs portées en ordonnées correspondent à la moyenne du signal collecté par la CCD, sur une petite fraction de la zone d'émission de lumière devant la surface du solide (voir image réelle en haut de page).

Le moyen le plus simple consistait à surveiller visuellement la présence d'un dommage après chaque tir en utilisant le dispositif d'imagerie en transmission de la voie sonde (Cf. figure 2.8). Nous avons également déterminé les seuils de dommage des différents solides étudiés en mesurant l'émission lumineuse se produisant *devant* la surface du solide après l'impulsion pompe, en fonction de l'énergie de cette dernière (Cf. figure 2.14 (b)). Cette émission lumineuse se produit uniquement lorsque la pompe est suffisamment intense pour induire une ablation de matière. Suite à cette ablation, un plasma s'expand devant la surface du solide, et c'est l'émission de ce plasma qui est détectée. Nous avons pour cela utilisé une caméra CCD amplifiée, détectant dans la gamme visible du spectre, déclenchée quelques nanosecondes après le passage de l'impulsion pompe, pendant un temps de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes (Cf. figure 2.14 (a)). Un système d'imagerie permettait de mesurer l'émission lumineuse correspondant uniquement à une petite zone devant la surface du solide. Les seuils de claquage obtenus par cette méthode se sont avérés être très proches de ceux déterminés visuellement (Cf. figure 2.15, cas de SiO_2).

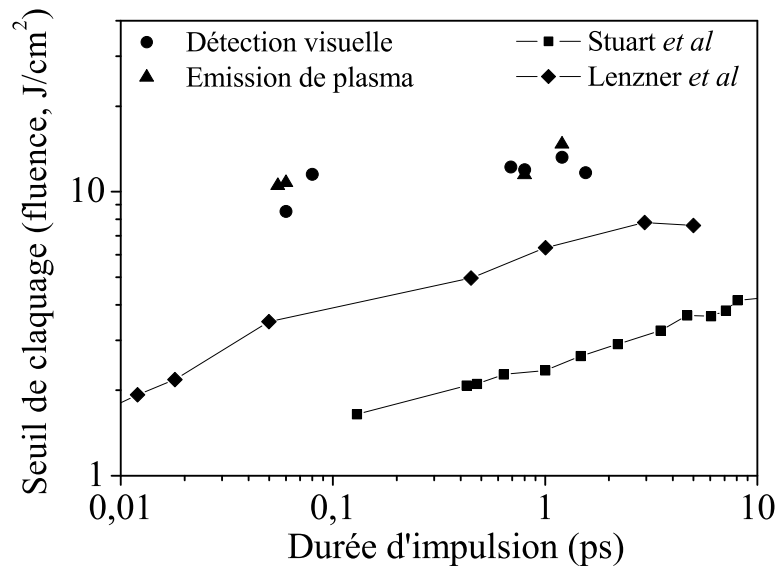


FIG. 2.15: Comparaison de nos mesures de seuils dans SiO_2 , basées sur deux diagnostics (détection visuelle d'un dommage et émission de plasma) avec les mesures de Stuart et al et Lenzner et al.

Sur la figure 2.15, on constate que les seuils ainsi mesurés dans SiO_2 sont au minimum 2 fois plus élevés que ceux obtenus par d'autres groupes [10, 11] par différentes méthodes (Cf. Introduction). Les évolutions observées avec la durée d'impulsion sont cependant sensiblement les mêmes. Les causes de ces écarts de

valeurs absolues ne sont pas clairement identifiées.

Il se peut que la sensibilité des deux diagnostics que nous avons utilisés pour déterminer les seuils soit plus faible que celle obtenue par d'autres techniques. En effet, des mesures ont montré que dans certains solides, l'énergie nécessaire pour entraîner la formation d'un plasma et une ablation de matière est plus élevée que celle requise pour induire une simple modification irréversible [12]. Quoiqu'il en soit, nous verrons que l'approche expérimentale adoptée ici ne nécessite pas de connaître précisément le seuil de dommage, mais seulement de réaliser des mesures aussi bien en-dessous qu'au-dessus de ce seuil. Les deux diagnostics présentés ici nous ont permis de nous assurer que cela était bien le cas.

2.5 Résultats expérimentaux

2.5.1 Déphasage en fonction de l'intensité

Sur la figure 2.16, la valeur absolue du déphasage mesuré après une impulsion pompe de 60 fs ou 80 fs à 790 nm est tracée en fonction de l'intensité crête de cette impulsion, pour trois diélectriques à grande bande interdite. Dans tous les cas, on observe tout d'abord une variation en I^n (courbes en trait plein), avec $n = 6$ pour SiO_2 et Al_2O_3 et $n = 5$ pour MgO , suivie à haute intensité d'une saturation par rapport à cette loi de puissance.

Les seuils de claquage mesurés pour ces durées d'impulsion sont indiqués par les droites verticales en pointillés. Ils se situent dans la zone où se produit la saturation par rapport à la loi en I^n . Dans le cas de SiO_2 , nous avons également indiqué le seuil plus faible obtenu par un autre groupe [11], qui se situe dans l'intervalle d'énergie pour lequel la loi de puissance est observée.

Si l'on suppose le milieu sondé homogène, les déphasages mesurés peuvent être convertis en densités d'excitation dans ce milieu homogène (électrons de conduction pour MgO et Al_2O_3 , STE pour SiO_2) en utilisant les modèles d'indice présentés au paragraphe 2.3. Le résultat de cette conversion est donné par les axes des ordonnées de droite des graphes de la figure 2.16. Cette correspondance entre déphasage et densité d'excitation cesse d'être valable dès lors que la courbe $\Delta\Phi(I)$ s'écarte de la loi en I^n : en effet, nous verrons que le milieu sondé devient alors fortement inhomogène, en raison de l'absorption du faisceau pompe au cours de sa propagation.

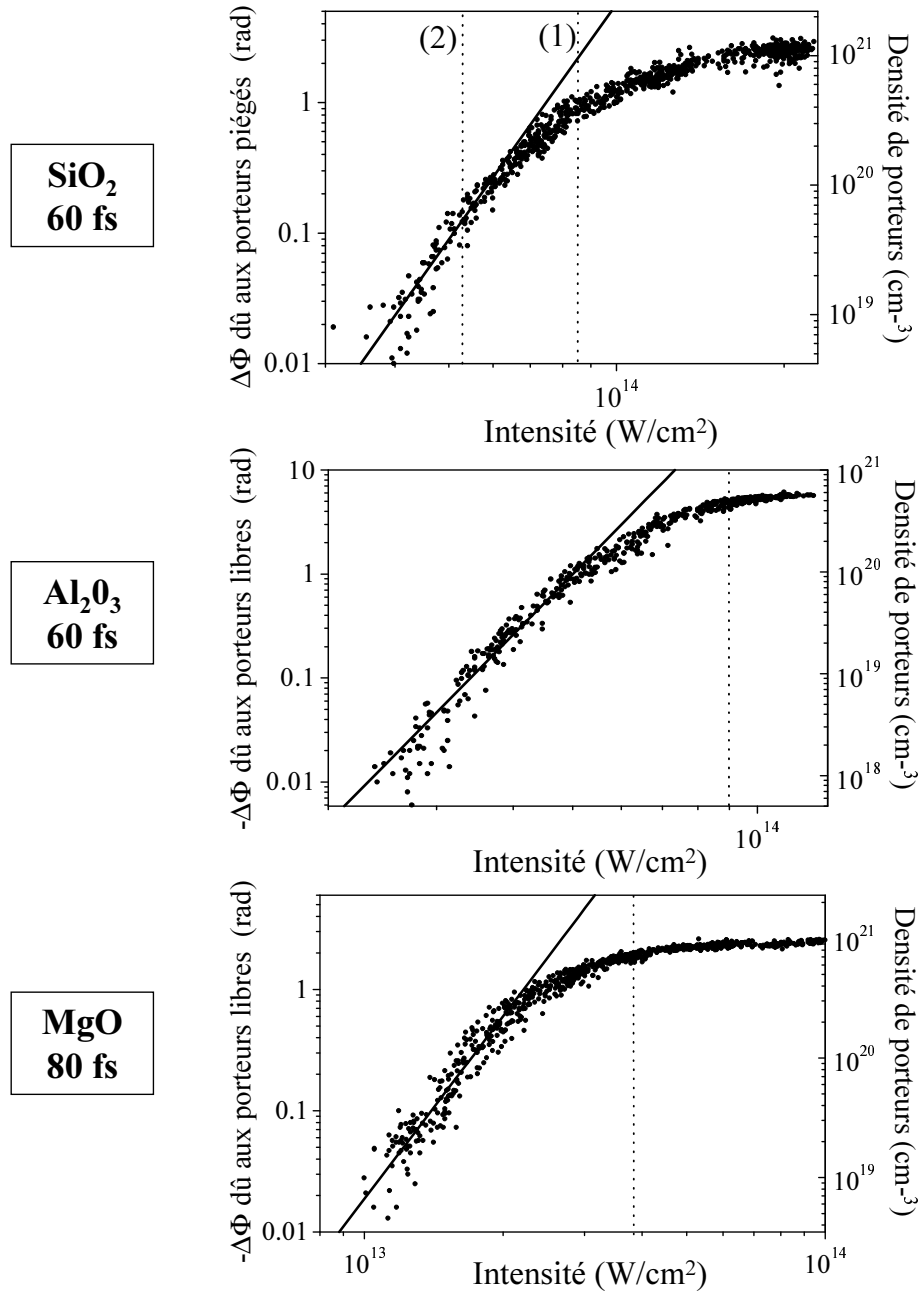


FIG. 2.16: Mesures du déphasage après une impulsion pompe de 60 fs ou 80 fs à 790 nm, en fonction de l'intensité crête de cette impulsion, en échelle log-log. Les courbes en traits pleins représentent des lois en I^n ($n=6$ dans SiO₂ et Al₂O₃, $n=5$ dans MgO). Les droites en pointillés indiquent les seuils de claquage. Pour SiO₂, le seuil mesuré par Lenzner et al est indiqué (2), pour comparaison avec nos mesures (1).

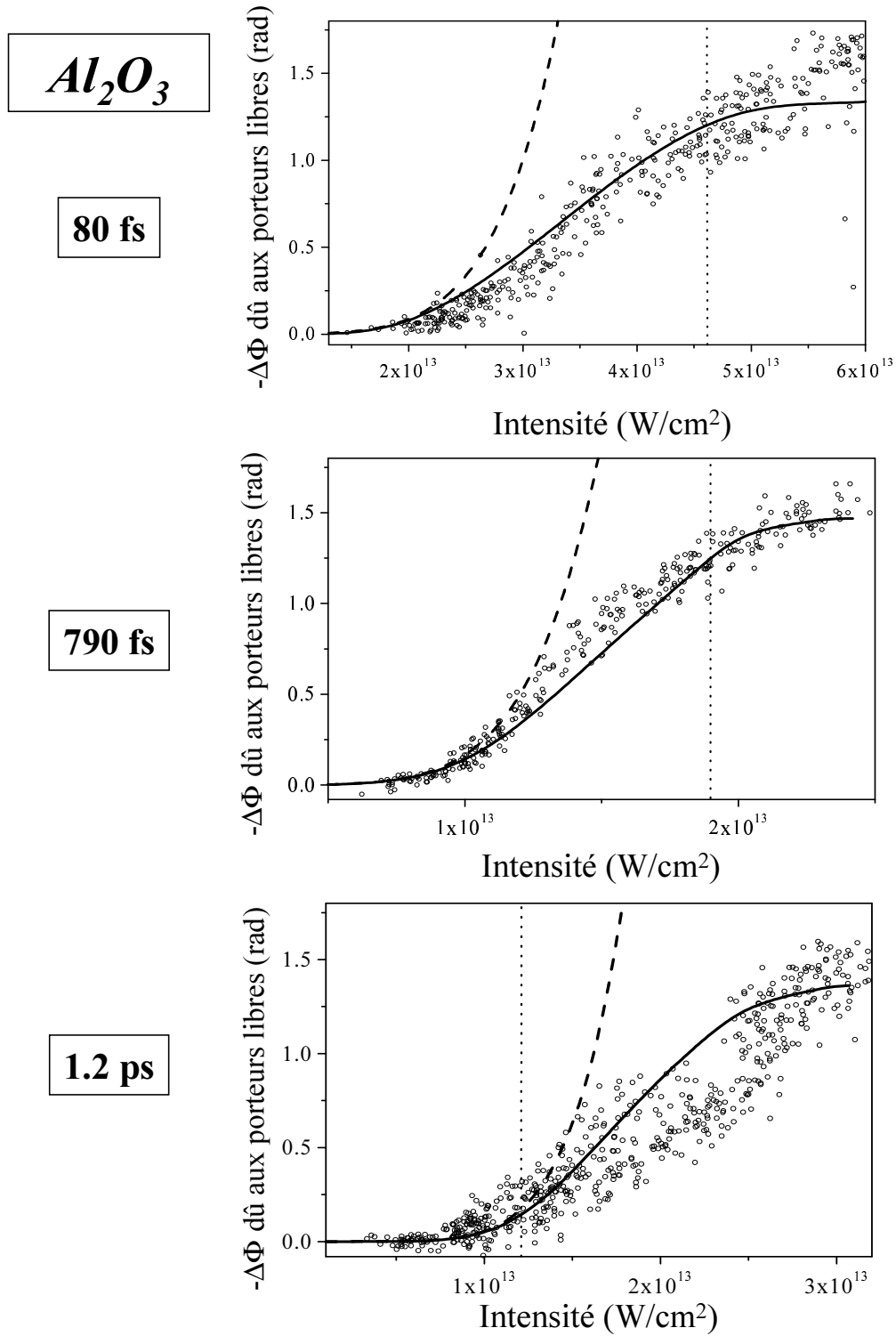


FIG. 2.17: Evolution de $\Delta\Phi(I)$ avec la durée d'impulsion dans Al_2O_3 , en échelle linéaire. Les seuils de claquage mesurés sont indiqués par les lignes verticales en pointillés.

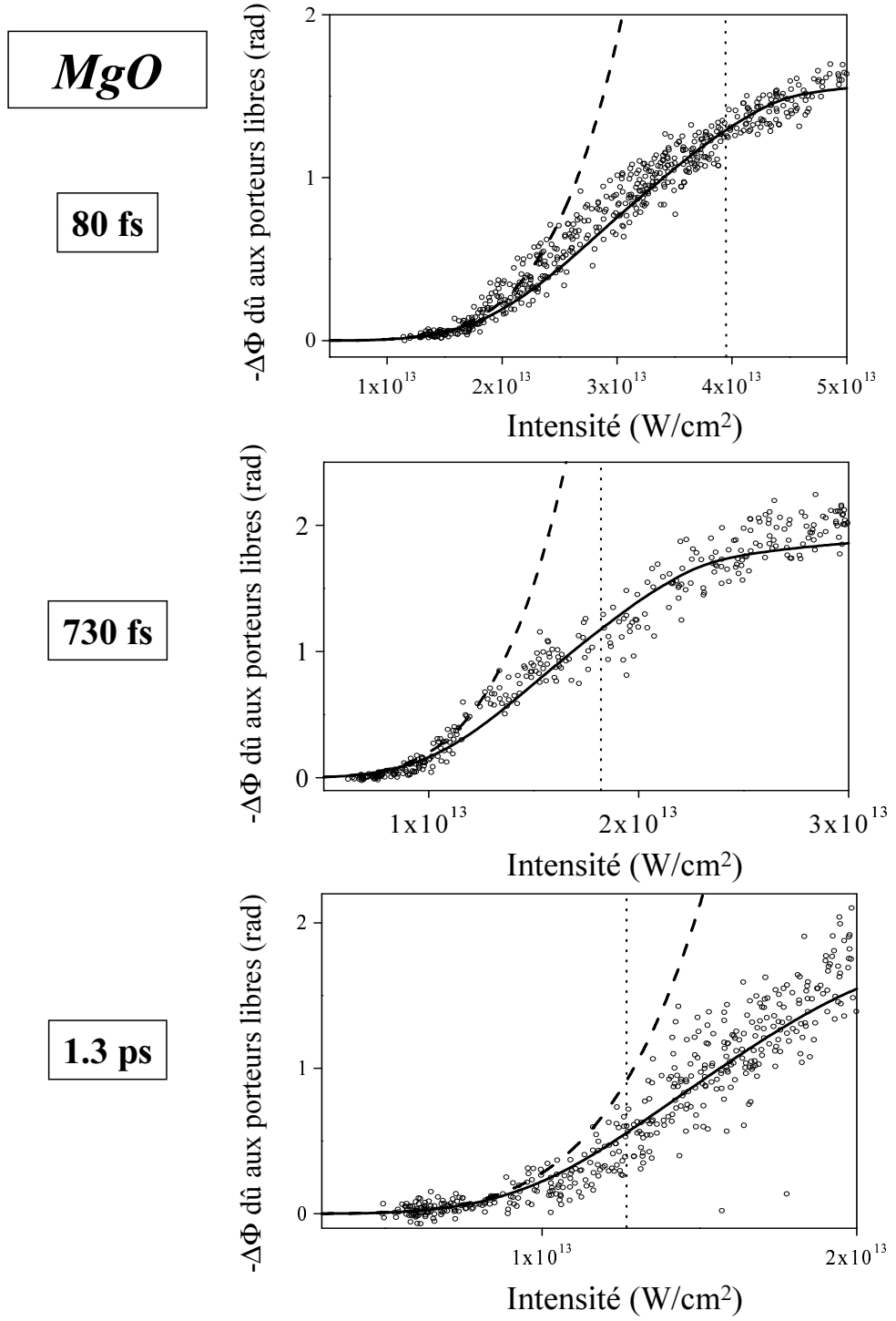


FIG. 2.18: Evolution de $\Delta\Phi(I)$ avec la durée d'impulsion dans MgO, en échelle linéaire. Les seuils de claquage mesurés sont indiqués par les lignes verticales en pointillés.

2.5.2 Evolution de $\Delta\Phi(I)$ avec la durée d'impulsion

Les figures 2.17 et 2.18 présentent l'évolution du déphasage *mesuré en fin d'impulsion pompe* avec l'intensité crête pour trois durées τ d'impulsion pompe dans Al_2O_3 et MgO . Les courbes en tirets représentent une évolution en I^6 pour Al_2O_3 et en I^5 pour MgO , par rapport auxquelles on observe toujours une saturation à haute intensité. Nous verrons que l'évolution avec τ de la *forme* de la courbe $\Delta\Phi(I)$ constitue un diagnostic très sensible à la nature des mécanismes d'excitation électronique. Les seuils de claquage mesurés pour chaque durée sont indiqués par les lignes en pointillés, et se situent à nouveau dans la zone de saturation. Les courbes en trait plein présentent les résultats de simulations fondées sur un modèle qui sera présenté dans la sous-partie suivante. L'utilisation d'échelles linéaires pour ces graphes permet une meilleure appréciation du très bon accord entre ces résultats et les mesures.

Ce modèle permet également de reproduire de façon relativement satisfaisante l'évolution du déphasage pour des intensités très supérieures au seuil de dommage. Ceci est illustré sur la figure 2.19, où les résultats de ce modèle (courbe en trait plein et en pointillés) sont comparés au déphasage mesuré dans MgO *jusqu'à une intensité de $3.5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$* , pour une impulsion de 80 fs. A basse intensité, ces données sont les mêmes que celles présentées sur le premier graphe de la figure 2.18.

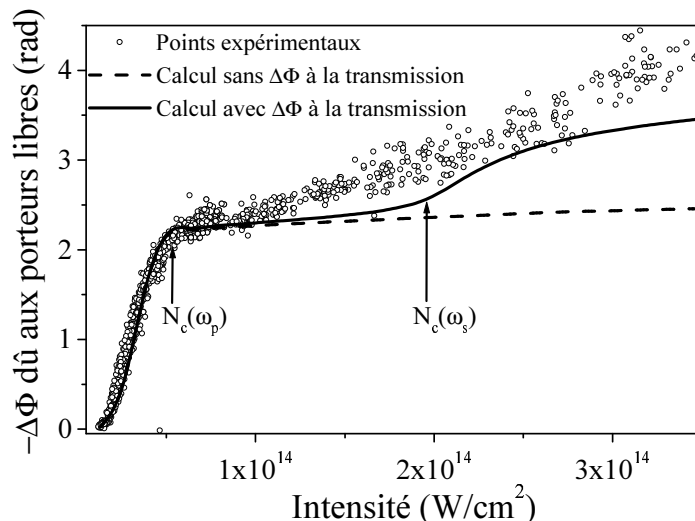


FIG. 2.19: Mesures de $\Delta\Phi(I)$ dans MgO à haute intensité, et comparaison avec les résultats du modèle présenté dans la suite de ce chapitre.

2.5.3 Mesure de $\Delta\Phi(I)$ sur un solide pré-excité

La figure 2.20 compare les évolutions du déphasage avec l'intensité d'une impulsion pompe de 60 fs obtenues lorsque cette impulsion arrive sur un solide non-excité, et lorsque le solide contient déjà des électrons de conduction, excités par une pré-impulsion. Ces électrons induisent un déphasage supplémentaire constant $\Delta\Phi_{\text{pré-imp}}$, qui a été soustrait aux mesures effectuées avec pré-impulsion, de façon à permettre une comparaison directe avec celles réalisées sans pré-impulsion. Le bruit plus important observé sur les mesures avec pré-impulsion est dû aux fluc-

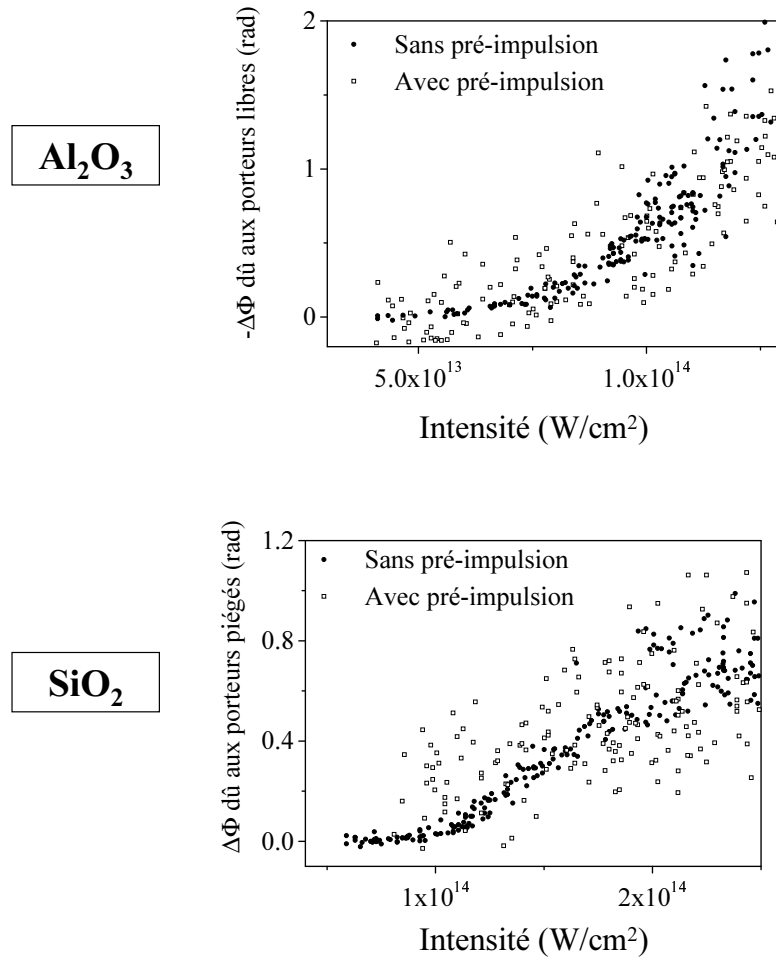


FIG. 2.20: Comparaison des courbes $\Delta\Phi(I)$ mesurées dans SiO_2 et Al_2O_3 , lorsque l'impulsion pompe arrive sur un solide non-excité, et lorsque le solide contient déjà des électrons de conduction, excités par une pré-impulsion (densité initiale de l'ordre de $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour Al_2O_3 et 10^{21} cm^{-3} pour SiO_2).

tuations de position de cette dernière, qui induisent des fluctuations de $\Delta\Phi_{\text{pré-imp}}$.

$\Delta\Phi_{\text{pré-imp}}$ est obtenu expérimentalement en effectuant une mesure de déphasage avec la pré-impulsion seule, sans impulsion pompe. Pour Al_2O_3 , il vaut en moyenne -0.9 radian, ce qui correspond à une densité d'électrons de conduction excités par la pré-impulsion de l'ordre de $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Le délai entre les deux impulsions est de 500 fs, ce qui est largement suffisant pour éviter tout recouvrement temporel.

Dans le cas de SiO_2 , nous avons réduit le décalage temporel entre les deux impulsions à environ 300 fs, de façon à ce qu'une partie des électrons excités par la pré-impulsion ne soit pas encore piégée sous forme de STE à l'arrivée de la pompe. A cet instant, le déphasage induit par ces électrons de conduction est en moyenne de -2 radians, correspondant à une densité de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} . Les mesures de déphasage en fonction de l'intensité pompe ont été réalisées une fois l'ensemble des électrons piégés ($\Delta\Phi > 0$).

Ces mesures montrent que la présence d'électrons dans la bande de conduction au moment de l'arrivée de la pompe n'a aucune influence sur la densité d'excitation induite par cette pompe.

2.6 Modélisation de l'absorption non-linéaire

Comme nous l'avons vu en début de chapitre 1, l'absorption multiphotonique en régime perturbatif donne une probabilité de transition qui varie en I^n , où n est le nombre de photons impliqués dans la transition. En-dessous de la saturation, les lois $\Delta\Phi(I)$ mesurées indiquent donc que les électrons sont injectés uniquement par absorption multiphotonique. Pour chaque solide, l'exposant n mesuré correspond bien au nombre minimum de photons nécessaire à un électron de valence pour être injecté dans la bande de conduction, comme le montre le tableau 2.21 ci-dessous :

Solide	Exposant n mesuré	n fois $\hbar\omega(1.57 \text{ eV})$	Bande interdite
SiO_2	6	9.42 eV	9 eV
Al_2O_3	6	9.42 eV	8.8 eV
MgO	5	7.85 eV	7.7 eV

FIG. 2.21: Comparaison de l'énergie gagnée lors d'une transition à n photons (n exposant mesuré) avec les bandes interdites des isolants étudiés.

Nous avons vu que les seuils de claquage mesurés se situent dans une zone de saturation de $\Delta\Phi(I)$ par rapport à la loi multiphotonique observée à plus basse intensité. Au contraire, de façon intuitive, une augmentation brutale de la densité d'excitation devrait se produire au niveau de ces seuils si le claquage optique était associé à une avalanche électronique. De plus, dans ce cas, la présence d'électrons de conduction avant l'arrivée de la pompe devrait amplifier l'avalanche électronique, et donc entraîner une augmentation de la densité d'excitation créée par la pompe, contrairement à ce qui est observé. *Les résultats expérimentaux indiquent donc clairement qu'il ne se produit pas d'avalanche électronique.*

Néanmoins, pour pouvoir conclure sur la nature exacte des mécanismes d'excitation qui interviennent dans la zone de saturation et qui sont impliqués dans le claquage optique, il est nécessaire de comprendre l'origine de cette saturation. Nous allons montrer qu'elle est due à l'absorption du faisceau pompe au cours de sa propagation dans le solide, en exploitant les mesures du déphasage en fonction de l'intensité effectuées pour différentes durées d'impulsion pompe.

2.6.1 Présentation du modèle

Comme nous l'avons vu lors de la description du montage expérimental, les mesures présentées dans ce chapitre correspondent à une profondeur sondée de l'ordre d'une dizaine de microns derrière la surface du solide. A suffisamment haute intensité, le milieu excité ne peut absolument pas être considéré comme homogène sur cette profondeur. En effet, deux phénomènes impliquent une décroissance de l'intensité, et par conséquent une décroissance de la densité d'excitation, au fur et à mesure de la propagation de l'impulsion pompe dans le solide :

1. Chaque création de paire électron-trou par absorption multiphotonique annihile n photons.
2. Les électrons injectés dans la bande de conduction peuvent absorber des photons pompe via les collisions électron-photon-phonon.

Dans le cas d'un milieu sondé inhomogène, le déphasage $\Delta\Phi$ mesuré par interférométrie fréquentielle est proportionnel à la variation de chemin optique parcouru par la sonde :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_s} \int_0^\infty (\text{Re}[n(z)] - n_1).dz \quad (2.26)$$

A cette expression s'ajoute l'éventuel déphasage à la transmission, qui intervient seulement pour les très fortes densités d'excitation (Cf. paragraphe 2.3.4). Lorsqu'on se situe en tout point du solide dans le régime linéaire où $[\text{Re}(n) - n_1] \propto N$, on déduit de (2.26) :

$$\Delta\Phi \propto \int_0^\infty N(z).dz \approx \int_0^L N(z).dz \quad (2.27)$$

L'interférométrie fréquentielle donne donc seulement accès à la moyenne de la densité d'excitation lorsque le milieu sondé est inhomogène.

Pour calculer la densité d'excitation en fonction de la distance à la surface, et obtenir ainsi le déphasage grâce à l'équation (2.26), nous avons adopté un modèle simple, essentiellement fondé sur la conservation de l'énergie. Afin d'alléger les notations, nous le présentons ici dans une géométrie simplifiée, où la sonde et la pompe sont supposées parallèles, *i.e.* $Oz \parallel Ol$ (Cf. figure 2.11). Nous considérons uniquement le cas d'un solide où ne se forme pas de STE. Ce modèle est basé sur le couplage d'une équation de population pour la bande de conduction et d'une équation décrivant l'absorption du faisceau pompe au cours de sa propagation dans le solide :

$$\frac{\partial N(t, z)}{\partial t} = (N_V - N)\tilde{\sigma}_n I^n + \gamma(I)N \frac{(N_V - N)}{N_V} \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial I(t, z)}{\partial z} = -n\hbar\omega_p(N_V - N)\tilde{\sigma}_n I^n - \alpha(N)I \quad (2.29)$$

avec :

$N(t, z)$ densité locale d'électrons de conduction

$I(t, z)$ intensité du faisceau pompe

et :

N_V densité d'électrons de valence du solide non-excité,

$\tilde{\sigma}_n$ section efficace multiphotonique par électron de valence

n nombre minimum de photons nécessaires pour traverser le gap

$\gamma(I)$ coefficient d'avalanche (présenté au paragraphe 2.1.1)

ω_p fréquence de la pompe

$\alpha(N)$ coefficient d'absorption du gaz d'électrons de conduction

Le premier terme de l'équation de population (2.28) décrit l'injection due à l'absorption multiphotonique en régime perturbatif par les électrons de valence. Remarquons que $\tilde{\sigma}_n$ est liée à la section efficace multiphotonique σ_n définie en début de chapitre 1 à partir du flux de photon, et non de l'intensité, par la relation $\tilde{\sigma}_n = \sigma_n / (\hbar\omega_p)^n$. Le terme d'avalanche électronique en $\gamma(I)N$ nous permettra de comparer nos résultats expérimentaux à un modèle d'avalanche récemment proposé (Cf. paragraphe 2.7). Cette comparaison confirmera le fait que ce terme est négligeable devant celui décrivant l'absorption multiphotonique.

Chaque création de paire électron-trou par absorption multiphotonique annihilant n photons, le gradient d'intensité $(\partial I / \partial z)_{\text{multiphoton}}$ dû à l'absorption par les électrons de valence est donné par :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial z}\right)_{\text{multiphoton}} = -n\hbar\omega_p \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{multiphoton}} \quad (2.30)$$

ce qui justifie l'expression du premier terme de l'équation (2.29). Le deuxième terme de cette équation décrit l'absorption par les électrons de conduction, par collisions électron-photon-phonon. $\alpha(N)$ est le coefficient d'absorption du gaz d'électrons de conduction, et est donné par :

$$\alpha(N) = \frac{2\omega_p}{c} \cdot \text{Im} [n(\omega_p)] \quad (2.31)$$

où $n(\omega_p)$ est l'indice du solide excité à la fréquence ω_p , donné par le modèle de Drude, dont nous rappelons ici l'expression :

$$n^2(\omega_p) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n_1^2 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_p^2 + i\omega_p\omega_c} \quad (2.32)$$

Ce coefficient d'absorption dépend du taux de collision électron-phonon ω_c .

Comme nous l'avons vu en début de chapitre, l'énergie absorbée par les électrons de conduction peut se retrouver sous trois formes : sous forme d'énergie cinétique de ces électrons, sous forme de phonons, ou sous forme de paires électron-trou. Pour un coefficient d'absorption donné $\alpha(N)$, le coefficient d'avalanche $\gamma(I)$ ne peut donc dépasser une valeur $\gamma_{\text{max}}(I)$, que l'on obtient en considérant que toute l'énergie absorbée par les électrons de conduction est convertie en paires électron-trou. En supposant $N \ll N_V$, on a par conséquent :

$$\gamma_{\text{max}}(I)N \cdot E_g = \alpha(N)I \quad (2.33)$$

Dans le cadre du modèle de Drude, il est facile de montrer que, lorsque $N \ll N_c(\omega_p)$:

$$\alpha(N) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 m^*} \cdot \frac{\omega_c}{c(\omega_p^2 + \omega_c^2)} \cdot N \quad (2.34)$$

On a donc finalement :

$$\gamma(I) \leq \gamma_{\max}(I) = \frac{I}{E_g} \cdot \frac{e^2}{\varepsilon_0 m^*} \cdot \frac{\omega_c}{c(\omega_p^2 + \omega_c^2)} \quad (2.35)$$

Cette inégalité doit être vérifiée pour que la conservation de l'énergie se soit pas violée par ce modèle simple. Sachant que les taux de collision électron-phonon dans les diélectriques sont typiquement de l'ordre de 1 fs^{-1} (Cf. chapitre 1), on obtient pour un faisceau laser à 800 nm , avec $m^* = 1$ et $E_g = 10 \text{ eV}$:

$$\gamma(I) \text{ (s}^{-1}\text{)} \lesssim 10 \text{ (cm}^2\text{/J)} \cdot I \text{ (W/cm}^2\text{)} \quad (2.36)$$

Les conditions initiales du calcul sont, pour la densité d'excitation :

$$N(t = 0, z) = 0 \quad \forall z \quad (2.37)$$

et pour l'intensité :

$$\begin{cases} I(t, z = 0^-) = I \cdot \exp(-4 \cdot \ln 2 \cdot (t^2/\tau^2)) & \forall t \\ I(t, z = 0^+) = (1 - R[N_S(t)]) \cdot I(t, 0^-) & \forall t \end{cases} \quad (2.38)$$

τ est la durée de l'impulsion laser, et I son intensité crête. $N_S(t) = N(t, z = 0)$ est la densité d'excitation du solide en surface, et $R[N_S(t)]$ est le coefficient de réflexion du solide excité à la densité N_s . Ce coefficient est donné par les équations de Fresnel, en utilisant le modèle de Drude pour calculer la constante diélectrique en surface du solide excité.

Soulignons que l'expression du déphasage (2.26) et l'équation de propagation de la pompe (2.29) sont fondées sur une approximation de type WKB [6], qui est valide lorsque la constante diélectrique du milieu varie lentement à l'échelle de la longueur d'onde du rayonnement (λ_p pour (2.29) et λ_s pour (2.26)). Cette approximation est discutée en annexe B.

2.6.2 Simulation numérique des mesures de $\Delta\Phi(I, \tau)$

La méthode numérique utilisée pour résoudre en un temps de calcul raisonnable le système d'équations aux dérivées partielles couplées constitué de (2.28) et (2.29)

est présentée en annexe C. Cette résolution numérique a permis d'obtenir les courbes en trait plein des figures 2.17 et 2.18, avec un terme d'avalanche nul et les paramètres donnés dans les tableaux de la figure 2.22. Le paramètre σ_n (ou $\tilde{\sigma}_n$) est imposé par la position en intensité de la courbe $\Delta\Phi(I)$, et le paramètre ω_c par la saturation par rapport à la loi en I^n , c'est-à-dire par la forme de $\Delta\Phi(I)$. Les courbes en tirets également représentées sur ces figures ont été obtenues en utilisant les mêmes sections efficaces σ_n , mais en négligeant l'absorption du faisceau pompe ($\partial I/\partial z = 0$), c'est-à-dire en considérant que le solide est excité de façon homogène.

<i>MgO : $m^* = m_{\text{libre}}$, $N_V = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$</i>		
Durée d'impulsion (fs)	$\sigma_5 \text{ (cm}^{10} \cdot \text{s}^4\text{)}$	$\omega_c \text{ (fs}^{-1}\text{)}$
80	$7 \cdot 10^{-150}$	0.77
730	$2.5 \cdot 10^{-149}$	0.77
1300	$2.5 \cdot 10^{-149}$	0.77

<i>Al₂O₃ : $m^* = m_{\text{libre}}$, $N_V = 1.4 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$</i>		
Durée d'impulsion (fs)	$\sigma_6 \text{ (cm}^{12} \cdot \text{s}^5\text{)}$	$\omega_c \text{ (fs}^{-1}\text{)}$
80	$3 \cdot 10^{-182}$	0.83
790	$6 \cdot 10^{-181}$	0.83
1200	10^{-181}	1

FIG. 2.22: Valeurs des différents paramètres utilisés pour reproduire les mesures de $\Delta\Phi(I)$ pour différentes valeurs de τ dans Al_2O_3 et MgO .

Ainsi, les mesures de $\Delta\Phi(I)$ pour différentes durées d'impulsion τ sont très bien reproduites jusqu'à des intensités, supérieures aux seuils de claquage, de quelques 10^{13} W/cm^2 , avec un taux de collision ω_c qui ne dépend quasiment pas de τ , et dont l'ordre de grandeur est bien celui attendu pour les collisions électron-phonon dans les diélectriques. On peut en conclure que la saturation observée par rapport à la loi de puissance est due à l'absorption du faisceau pompe sur la profondeur de plusieurs microns sondée par l'interférométrie fréquentielle. Le fait qu'un tel accord avec l'expérience puisse être obtenu avec un terme d'avalanche nul indique que l'absorption multiphotonique est le seul mécanisme d'excitation, et cela non seulement dans l'intervalle où une variation en I^n du déphasage est observé, mais aussi dans la zone où se produit la saturation, et où le claquage est observé. De

plus, ces simulations montrent que la loi d'injection *perturbative* en I^n permet également de bien décrire cette zone de saturation.

Néanmoins, une même valeur de la section efficace multiphotonique σ_n aurait dû nous permettre de reproduire les mesures pour toutes les durées d'impulsion. Au contraire, nous avons obtenu une valeur de σ_5 trois fois plus petite à 80 fs que pour les deux autres durées d'impulsion dans MgO , et σ_6 varie d'un facteur 20 entre 80 fs et 790 fs dans Al_2O_3 . Nous pensons que ces variations de σ_n proviennent simplement des incertitudes expérimentales sur les différents paramètres utilisés pour calculer l'intensité crête du faisceau pompe. En effet, pour une excitation multiphotonique d'ordre n , on a, en dehors de la zone de saturation :

$$\Delta\Phi \propto \sigma_n I^n \propto \sigma_n \frac{E^n}{\tau^n D^{2n}} \quad (2.39)$$

Cette formule montre que du fait de la forte non-linéarité introduite par la loi de puissance ($n = 5$ ou 6), une faible erreur relative sur les valeurs de E , τ ou D mesurées aux différentes durées d'impulsion suffit à expliquer ces fortes fluctuations apparentes de σ_n . Du fait de ces fluctuations, nous ne sommes pas parvenus à déterminer de façon précise l'évolution avec τ du déphasage à *intensité donnée* : ceci explique pourquoi nous n'avons pas donné de courbes $\Delta\Phi(\tau)$ à I fixée lors de la présentation des résultats expérimentaux.

Nous avons vu sur la figure 2.19 (page 64) que le modèle présenté ici permet également de reproduire de façon relativement satisfaisante l'évolution de $\Delta\Phi(I)$ dans MgO jusqu'à des intensités de quelques 10^{14} W/cm², toujours avec les paramètres du tableau 2.22 (80 fs). Sur la figure 2.23, l'énergie pondéromotrice U_p , définie au chapitre 1, est tracée en fonction de l'intensité laser, en supposant que la masse effective des électrons de conduction est celle d'un électron libre.

Cette figure montre que l'excitation des électrons de valence vers la bande de conduction se fait en régime non perturbatif dès lors que $I \gtrsim 2.7 \cdot 10^{13}$ W/cm², et en régime tunnel pour $I \gtrsim 6.8 \cdot 10^{13}$ W/cm². Il est donc *a priori* surprenant que l'utilisation d'une loi d'injection perturbative en I^n permette de reproduire les résultats expérimentaux pour des intensités crêtes incidentes aussi élevées que $3.5 \cdot 10^{14}$ W/cm².

Nous allons maintenant présenter quelques résultats de simulations fondées sur le modèle présenté ci-dessus, et utiliser ces résultats pour suggérer une explication au fait que la loi perturbative semble pouvoir s'appliquer jusqu'à des intensités incidentes I pour lesquelles $U_p(I) \gg \hbar\omega$, et surtout pour montrer pourquoi l'absorption du faisceau pompe entraîne une saturation de $\Delta\Phi(I)$.

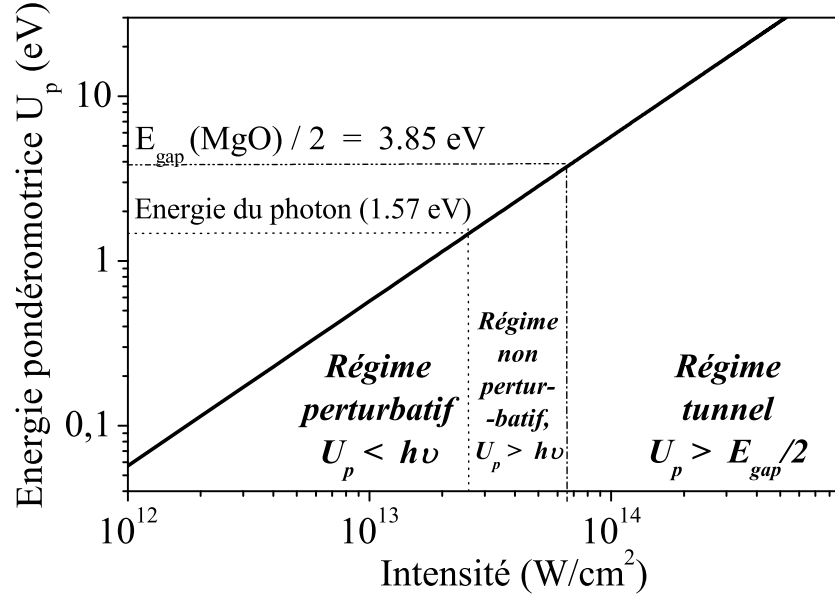


FIG. 2.23: *Energie pondéromotrice d'un électron en fonction de l'intensité du champ laser ($\lambda = 790 \text{ nm}$) dans lequel il oscille. Les limites des régimes perturbatifs et tunnel sont indiqués dans le cas d'une transition multiphotonique entre la bande de valence et la bande de conduction de MgO.*

2.6.3 Résultats du modèle

Afin de décrire les effets liés à l'absorption du faisceau pompe, nous considérons ici, sauf mention explicite, l'excitation d'un solide de *MgO* par une impulsion de 500 fs à 790 nm, par absorption à 5 photons. Les paramètres déduits de nos mesures ($\sigma_5 = 2.5 \cdot 10^{-149} \text{ cm}^{10} \text{ s}^4$, $\omega_c = 0.77 \text{ fs}^{-1}$) ont été utilisés pour toutes les simulations présentées dans ce paragraphe.

La figure 2.24 présente l'évolution de la densité d'excitation en fin d'impulsion pompe $N(t = \infty, z)$ avec l'intensité crête, pour différentes distances z par rapport à la surface.

Dans tous les cas, on observe une variation en I^5 à basse intensité, suivie d'une saturation qui intervient d'autant plus tôt que l'on se place loin de la surface. En surface, elle se produit lorsque N atteint la densité critique pour la pompe $N_c(\omega_p)$: cette saturation est due à la réflexion de la "fin" de l'impulsion pompe par les électrons de conduction injectés en "début" d'impulsion. En volume, la

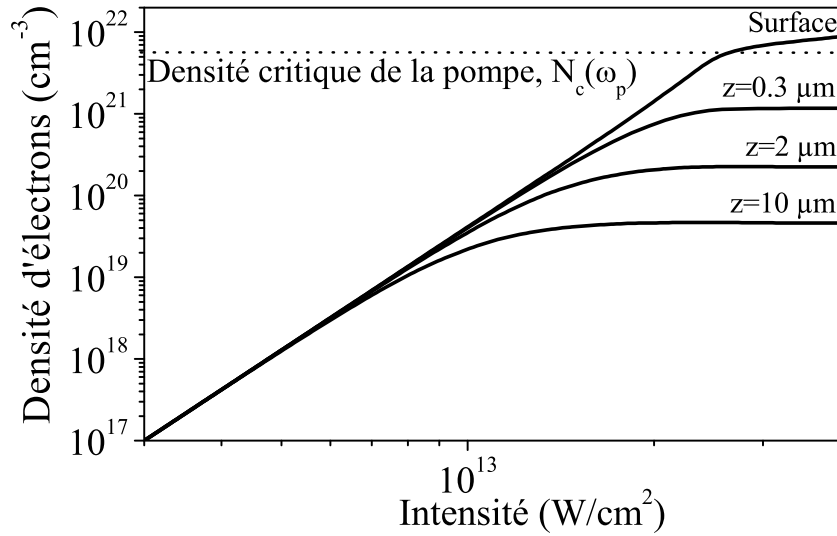


FIG. 2.24: Evolution de la densité d'électrons en fin d'impulsion pompe avec l'intensité crête de cette impulsion, pour différentes profondeurs.

saturation est due à l'absorption de l'impulsion sur son trajet depuis la surface, qui intervient pour des densités N nettement inférieures à $N_c(\omega_p)$, du fait du fort taux de collision ω_c .

Le déphasage $\Delta\Phi(I)$ correspond à la moyenne de $N(\infty, z)$ sur une profondeur L de l'ordre de la dizaine de microns. La déviation de $\Delta\Phi(I)$ par rapport à la loi en I^n est donc liée à la saturation de $N(\infty, z)$ pour $z > 0$. De façon plus mathématique, on a :

$$\Delta\Phi(I) \propto \int_0^L N(\infty, z).dz \leq L \cdot N(\infty, z=0) \quad (2.40)$$

avec $N(\infty, 0) \propto I^n$ pour $N < N_c(\omega_p)$.

Il est intéressant de présenter les données de la figure 2.24 sous une autre forme, en traçant la densité d'excitation $N(\infty, z)$ en fonction de la distance à la surface, pour différentes intensités de pompe. Ainsi, la figure 2.25 présente l'évolution du profil d'excitation dans la direction de propagation de la pompe, normalisé en surface, lorsque l'intensité croît de quelques 10^{12} à quelques 10^{13} W/cm².

Jusqu'à des densités d'excitation de l'ordre de 10^{19} cm⁻³, le milieu est excité de

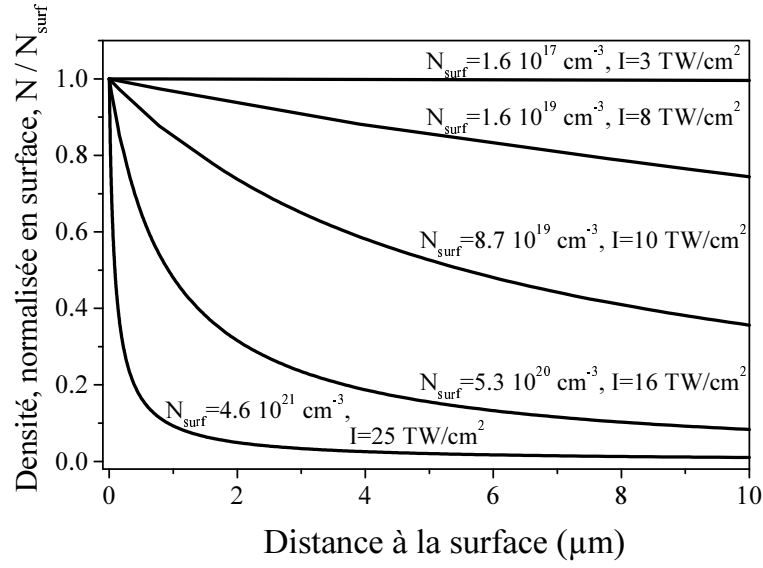


FIG. 2.25: Profil spatial de la densité d'excitation en fin d'impulsion dans la direction de propagation de la pompe, pour différentes intensités. N_{surf} désigne la densité d'excitation en surface.

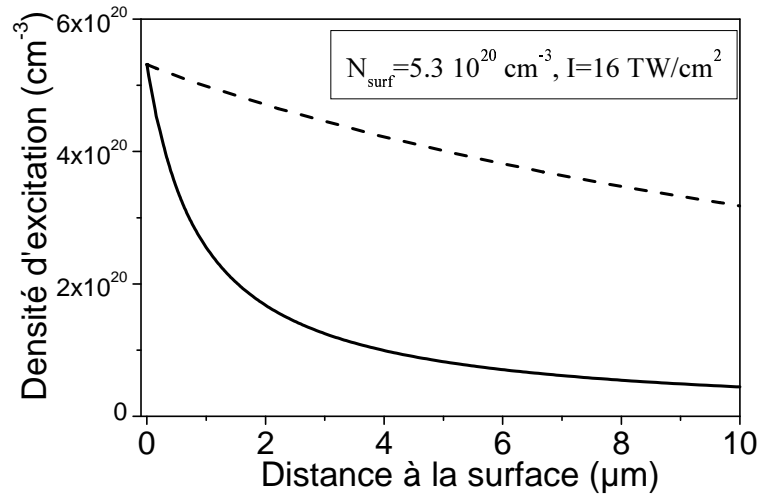


FIG. 2.26: Profils d'excitation obtenus lorsqu'on prend uniquement en compte l'absorption multiphotonique par les électrons de valence (en pointillés), et lorsqu'on ajoute l'absorption par les porteurs libres (trait plein), pour une intensité crête incidente de 16 TW/cm^2 .

façon relativement homogène à l'échelle de la dizaine de microns. En revanche, de très forts gradients sont obtenus à la surface du solide lorsque la densité d'exci-

tation en surface approche 10^{20} cm^{-3} . Ainsi, ce gradient est de $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}/\mu\text{m}$ pour la plus haute intensité présentée sur cette figure. Cette forte décroissance de la densité d'excitation est essentiellement due à l'absorption de la pompe par les électrons de conduction, la contribution de l'absorption multiphotonique par les électrons de valence étant non-négligeable, mais beaucoup plus faible. Ceci est illustré sur la figure 2.26, où sont représentés les profils de densité obtenus à une intensité élevée selon que l'on tient compte ou non de l'absorption par les porteurs libres.

Comme nous l'avons souligné, l'équation (2.29) pour le calcul de l'intensité pompe $I(t, z)$ et l'intégrale (2.26) pour le calcul du déphasage supposent respectivement que la constante diélectrique du milieu varie lentement à l'échelle de la longueur d'onde de la pompe λ_p et de la sonde λ_s (approximation WKB) : le modèle présenté ici doit donc être remis en cause à haute intensité, où la densité d'excitation peut varier de quasiment un ordre de grandeur sur une distance de l'ordre de λ_p ou λ_s . Tout en continuant à utiliser l'équation (2.29) pour le calcul des profils de densité $N(\infty, z)$, nous avons calculé le déphasage de la sonde $\Delta\Phi$ en allant au-delà de l'approximation WKB (Cf. annexe B), et les résultats obtenus sont très peu différents de ceux fournis par l'équation (2.26). En revanche, nous n'avons pas testé la validité de l'équation de propagation de la pompe (2.29) pour de forts gradients d'excitation. Néanmoins, l'utilisation de ce modèle est justifiée *a posteriori* par l'excellent accord obtenu avec les résultats expérimentaux. Il semble donc que les écarts entre les profils de densité calculés dans l'approximation WKB et les profils réels soit suffisamment faibles pour que l'interférométrie fréquentielle n'y soit pas sensible.

Tous les résultats présentés jusqu'à présent ont concerné la densité d'excitation en fin d'impulsion pompe. Avec la figure 2.27, nous nous intéressons à présent à l'aspect temporel de la propagation de l'impulsion pompe couplée à l'excitation du solide. Sur les graphes du haut sont représentées, en fonction du temps, l'intensité incidente sur le solide $I(t, z = 0^-)$, l'intensité après transmission à l'interface air-solide $I(t, z = 0^+)$, et l'intensité à $10 \mu\text{m}$ derrière la surface $I(t, z = 10 \mu\text{m})$, ceci pour deux intensités crêtes, $16 \text{ TW}/\text{cm}^2$ et $30 \text{ TW}/\text{cm}^2$. Sur les graphes du bas sont tracées les évolutions temporelles correspondantes de la densité d'excitation en surface et en $z = 10 \mu\text{m}$. Le décalage temporel entre les différents points du solide induit par la propagation est négligé ($z/c \approx 33 \text{ fs}$ pour $z = 10 \mu\text{m}$). La figure 2.28 permet de visualiser l'évolution temporelle de l'intensité en tout point du solide jusqu'à une profondeur de $10 \mu\text{m}$, pour la plus haute des deux intensités

présentées sur la figure 2.27 (30 TW/cm^2).

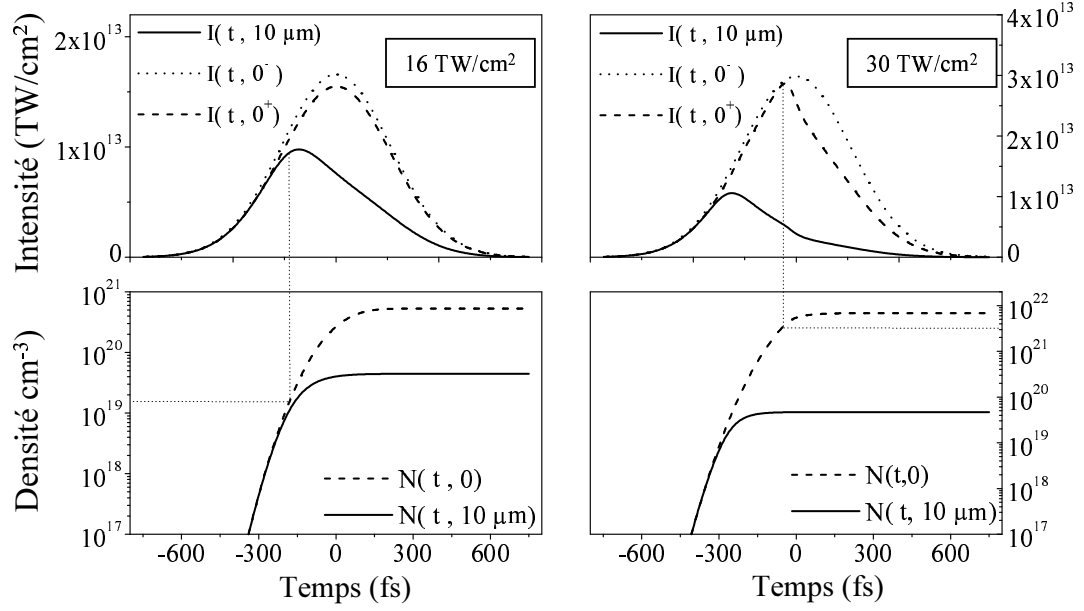


FIG. 2.27: Evolutions temporelles de l'intensité et de la densité d'excitation en différents points du solide, pour deux intensités crêtes, 16 TW/cm^2 et 30 TW/cm^2 .

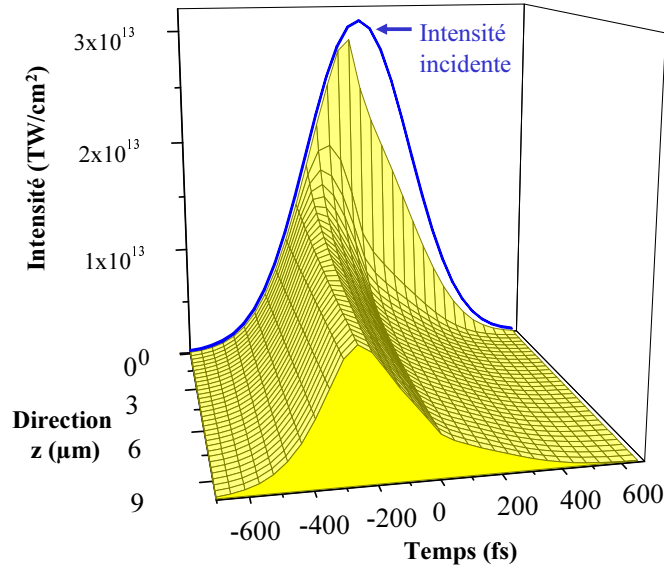


FIG. 2.28: Evolution temporelle de l'intensité entre 0 et $10 \mu\text{m}$ derrière la surface, pour une impulsion de 500 fs d'intensité crête $I=30 \text{ TW/cm}^2$.

En début d'impulsion, lorsque l'intensité est faible et que peu de porteurs ont été injectés en bande de conduction, l'intensité est quasiment la même en tout point du solide. L'écart observé entre $I(t, 0^-)$ et $I(t, 0^+)$ est dû à la réflectivité du solide non-excité, de quelques pour-cents. Lorsque la densité de porteurs en surface atteint quelques 10^{19} cm^{-3} (figure 2.27, lignes en pointillés sur les graphes de gauche), la pompe commence à subir une forte absorption entre la surface et $z=10 \text{ }\mu\text{m}$. Du fait de cette absorption induite par l'excitation électronique, l'intensité en $z=10 \text{ }\mu\text{m}$ commence à décroître avant le maximum de l'impulsion incidente. Le taux d'injection de porteurs étant proportionnel à I^5 , il commence lui aussi à décroître : à partir de cet instant, la densité de porteurs en $z=10 \text{ }\mu\text{m}$ devient plus faible qu'en surface.

Sur les graphes de droite de la figure 2.27 et sur la figure 2.28, l'intensité crête est suffisamment élevée pour que la densité critique $N_c(\omega_p)$ de la pompe soit atteinte en surface pendant la première moitié de l'impulsion (lignes en pointillés sur la figure 2.27). A partir de cet instant, une fraction importante de l'impulsion pompe est réfléchiée. Ainsi, le maximum d'intensité et le taux maximum d'injection de porteurs en surface se produisent avant le maximum de l'impulsion incidente.

Ces figures montrent que l'intensité maximale $I_{\text{max}}(I, z)$ atteinte au point z pendant une impulsion d'intensité crête I est strictement inférieure à I , du fait de l'absorption et de la réflexion par les porteurs libres. Sur la figure 2.29, nous avons tracé, pour différentes valeurs de z , $I_{\text{max}}(I, z)$ en fonction de I jusqu'à une intensité incidente de $3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$, dans le cas de l'excitation d'un solide de MgO par impulsion de 80 fs.

On constate que I_{max} ne dépasse jamais $5.5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Ainsi, même pour des intensités incidentes de quelques 10^{14} W/cm^2 , le régime tunnel ($I(z) \gtrsim 6.8 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$) n'est en réalité jamais atteint dans le solide. Quant au régime non perturbatif ($I(z) \gtrsim 2.7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$), il est seulement atteint sur une épaisseur d'environ 500 nm, ce qui est très faible devant la profondeur sondée d'environ $10 \text{ }\mu\text{m}$. Ces effets de propagation expliquent pourquoi l'utilisation de la loi perturbative en I^n permet de reproduire de façon correcte les résultats expérimentaux même lorsque l'énergie pondéromotrice correspondant à l'intensité crête incidente est grande devant $\hbar\omega$.

Sur la base des différents effets physiques présentés ici, quelques commentaires peuvent être ajoutés sur les courbes $\Delta\Phi(I)$ simulées présentées sur la figure 2.19 (page 64). Dans le cas de la courbe en pointillés, le déphasage à la transmission de la sonde n'est pas pris en compte. On observe alors que $\Delta\Phi$ n'évolue quasiment

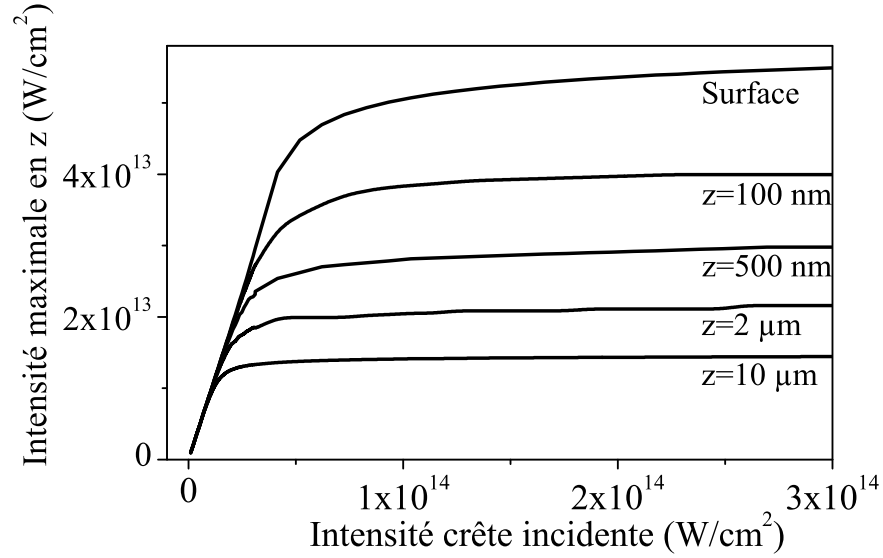


FIG. 2.29: *Intensité maximale atteinte à la distance z de la surface en fonction de l'intensité crête incidente.*

plus avec l'intensité dès lors que la densité en surface $N(\infty, 0)$ dépasse la densité critique de la pompe. Ceci est dû au fait que, comme nous l'a montré la figure 2.24, la densité d'excitation croît alors relativement lentement dans le solide, et seulement sur une épaisseur de quelques dizaines de nm derrière la surface, si bien que l'effet sur $\Delta\Phi$ est négligeable. Cette augmentation de densité en surface se manifeste lorsqu'on prend en compte le déphasage à la transmission : $\Delta\Phi$ recommence alors à augmenter lorsque $N(\infty, 0)$ atteint la densité critique de la sonde. C'est seulement en prenant en compte cette contribution au déphasage que le modèle permet de reproduire les résultats expérimentaux.

2.6.4 Trous d'ablation produits par laser

Nous allons à présent voir une conséquence physique directe de l'absorption du faisceau pompe sur la morphologie des trous d'ablation formés par une impulsion laser femtoseconde intense au-dessus du seuil de claquage. Nous avons étudié cette morphologie expérimentalement grâce à un appareil commercial appelé profilomètre optique. Le schéma de principe de cet appareil est celui d'un interféromètre de Michelson, utilisé avec de la lumière blanche. L'échantillon fait office de miroir sur l'un des bras de ce Michelson. En mesurant en chaque point de l'échantillon l'intensité lumineuse en sortie d'interféromètre en fonction du déplacement au-

tour du zéro, cet appareil permet de déterminer la morphologie d'une surface avec une résolution perpendiculairement à la surface de l'ordre de 10 nm, et de l'ordre du micron dans le plan de la surface. Une image obtenue avec cet appareil est présentée sur la figure 2.30 : il s'agit d'un trou d'ablation formé à la surface de Al_2O_3 par une impulsion laser de 60 fs à 790 nm, d'une intensité de quelques 10^{14} W/cm².

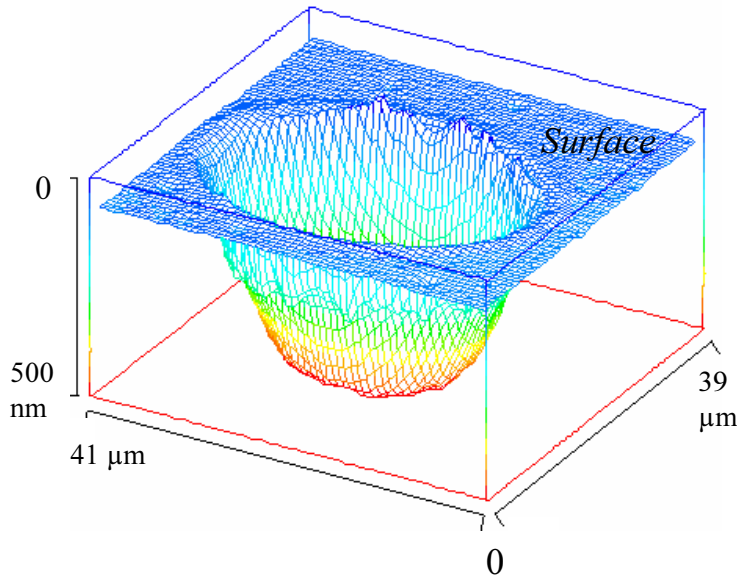


FIG. 2.30: Image obtenue avec un profilomètre optique du trou formé à la surface d' Al_2O_3 par une impulsion laser de 60 fs à 790 nm, d'une intensité de quelques 10^{14} W/cm². Remarquer les échelles très différentes dans les directions horizontale et verticale.

Ce type d'image nous a permis de déterminer la profondeur du trou d'ablation en fonction de l'intensité crête. Un résultat typique obtenu dans le cas de Al_2O_3 , toujours pour une impulsion de 60 fs à 790 nm, est présenté sur la figure 2.31. On observe quasiment une discontinuité au niveau du seuil de claquage, la profondeur du trou passant brusquement de quelques dizaines de nm juste au seuil à environ 200 nm juste au-dessus du seuil. Lorsque l'intensité de l'impulsion est augmentée jusqu'à plus de 6 fois le seuil de claquage, la profondeur du trou augmente seulement de 50% environ.

Nous avons utilisé le modèle de propagation précédemment décrit pour simuler ces mesures : comme on peut le voir sur la figure 2.31, non seulement l'évolution avec l'intensité mais aussi les valeurs absolues des profondeurs de trou sont parfaitement reproduites. Les valeurs de section efficace multiphotonique et de taux

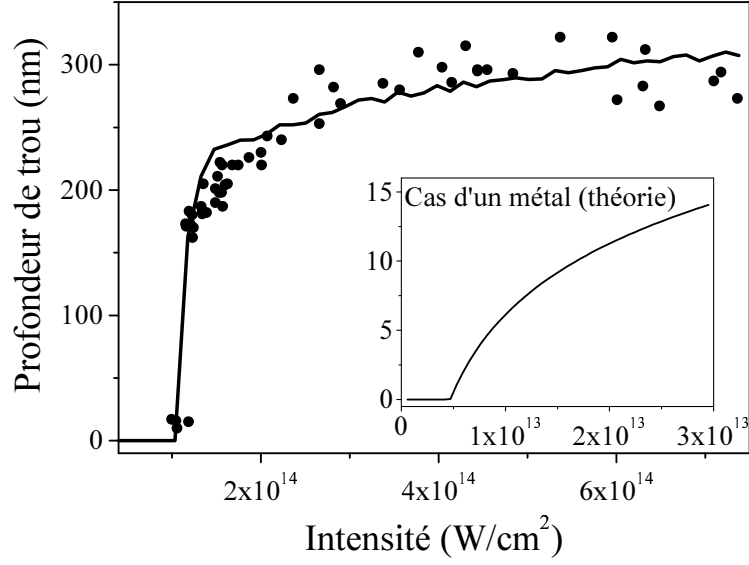


FIG. 2.31: Profondeur du trou d'ablation formé dans Al_2O_3 par une impulsion laser de 60 fs à 790 nm en fonction de l'intensité crête : comparaison expérience (ronds)-simulation (trait plein). L'encart présente le résultat théorique obtenu dans un métal.

de collision ω_c utilisées sont celles déduites des mesures d'interférométrie. Nous avons défini la profondeur d'ablation comme la distance z jusqu'à laquelle l'énergie par unité de volume $E(z) = \int \alpha(z, t) \cdot I(z, t) \cdot dt$ absorbée par les électrons de conduction au point z pendant toute l'impulsion laser est supérieure à une valeur critique E_{crit} . E_{crit} a été ajusté de façon à obtenir la bonne valeur pour le seuil de claquage (intensité à partir de laquelle la profondeur du trou devient non-nulle), ce qui a donné $E_{crit} = 36 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$. Au seuil de claquage, la densité de porteurs en surface en fin d'impulsion est de 10^{21} cm^{-3} , c'est-dire légèrement inférieure à la densité critique de la pompe $N_c(\omega_p) = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Les profondeurs de trou calculées dépendent de ω_c , qui n'est pas un paramètre libre du calcul, et de E_{crit} : de façon remarquable, une seule valeur de E_{crit} permet reproduire à la fois le seuil de dommage et les profondeurs de trou mesurées.

Sur la figure 2.31 est également portée en encart l'évolution attendue dans le cas d'un métal, pour comparaison avec le cas d'un diélectrique. Cette courbe a été calculée en utilisant le même critère de claquage, avec les mêmes valeurs de E_{claq} et de ω_c , mais en considérant que la densité d'électrons de conduction est constante dans le temps ($\tilde{\sigma}_n = 0$) et égale à la densité d'électrons de valence de Al_2O_3 ($1.4 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$). Avec ce critère de claquage, et sachant que l'intensité décroît dans le

solide suivant $I(z) = I_{surf} \cdot \exp(-\alpha z)$, il est facile de montrer que la profondeur ablatée z_a suit une loi du type $z_a = A \cdot \ln(I) - B$, avec $B > 0$, qui correspond bien à la courbe calculée. On constate ainsi que dans un métal, le rayonnement pénètre beaucoup moins profondément, et que la profondeur d'ablation augmente de façon beaucoup plus régulière avec l'intensité.

Dans le cas des diélectriques, la quasi-discontinuité observée au niveau du seuil est due à la forte dépendance en intensité de la densité d'excitation. Le fait d'atteindre le seuil de dommage implique que le coefficient d'absorption $\alpha(z)$ du gaz d'électrons de conduction devient élevé en surface. A partir du seuil, l'impulsion laser pénètre donc peu dans le solide, et la densité de porteurs en volume sature avec l'intensité incidente, comme cela a été mis en évidence sur la figure 2.24. Du fait de cette saturation, c'est seulement sur une profondeur d'une centaine de nm derrière la surface que le coefficient d'absorption du gaz d'électron $\alpha(z)$ continue à augmenter avec l'intensité (Cf. figure 2.32). Au delà de cette fine couche fortement excitée, il n'évolue quasiment plus, et reste trop faible pour permettre une absorption d'énergie suffisante pour induire un claquage. C'est pour cette raison que la profondeur de trou n'augmente que très faiblement avec l'intensité au-dessus du seuil.

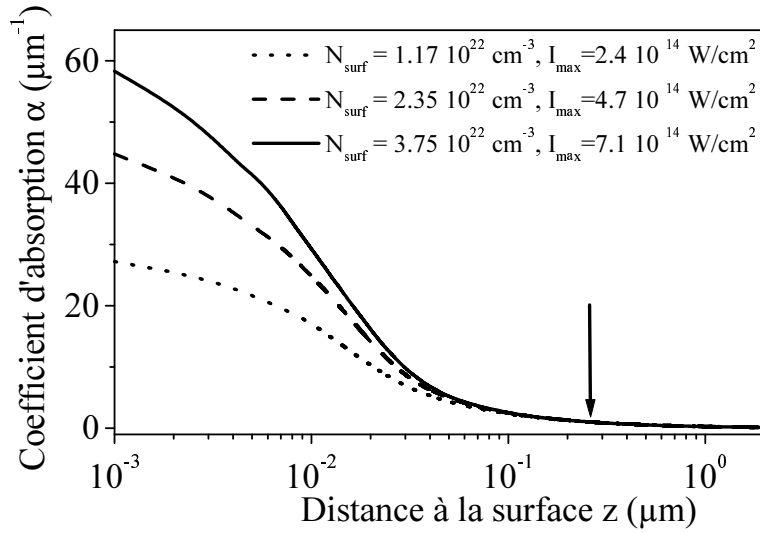


FIG. 2.32: Coefficient d'absorption $\alpha(z)$ du solide excité, en fin d'impulsion, en fonction de la distance à la surface, pour trois intensités au delà du seuil de claquage (voir figure précédente). La flèche indique approximativement les profondeurs de trous mesurées à ces intensités.

2.7 Comparaison avec un modèle d'avalanche

Nous présentons brièvement l'une des premières études [10, 13] réalisées sur le problème du claquage optique en régime d'impulsions "courtes" ($\tau < 10$ ps, Cf. Introduction). Les auteurs de ce travail ont proposé un modèle d'excitation électronique, fondé sur une forte avalanche, qui permet de reproduire les mesures d'évolution du seuil de dommage en fonction de différents paramètres. Ce modèle d'interaction laser-diélectrique est aujourd'hui le plus couramment discuté. Il est donc important de le confronter aux mesures d'interférométrie fréquentielle présentées dans ce chapitre, car ces dernières constituent un test expérimental beaucoup plus direct que des mesures de seuils.

2.7.1 Présentation des mesures et du modèle de Stuart *et al*

Stuart *et al* [10, 13] ont mesuré le seuil de dommage F_c (J/cm²) de la silice (a-SiO₂) et de différents fluorures d'alcalins pour des durées d'impulsion τ allant de 140 fs à 1 ns, et ceci pour deux longueurs d'onde, 1053 nm et 526 nm. Leur définition du seuil de dommage était la suivante : "any visible permanent modification to the surface observable with a Nomarski microscope". Le faisceau laser était focalisé à la surface du solide, et 600 tirs de même énergie étaient réalisés sur chaque site afin d'abaisser le seuil de détection du claquage. A partir de 10-20 ps, on constate une déviation de $F_c(\tau)$ par rapport à la loi en $\sqrt{\tau}$, bien établie pour les impulsions "longues" (Cf. figure 2.33, cas de SiO₂). Corrélativement, ces auteurs ont observé par microscopie électronique un changement d'allure des dommages produits sur la surface des solides.

Pour analyser ces résultats, Stuart *et al* ont supposé que le claquage se produit lorsque la densité d'électrons de conduction en surface atteint une valeur critique N_{crit} indépendante de la durée d'impulsion : moyennant cette hypothèse, la courbe $F_c(\tau)$ mesurée fournit une information sur les processus d'excitation électronique qui entrent en jeu dans le claquage, en donnant l'évolution avec τ de la fluence nécessaire pour obtenir une densité d'excitation fixée.

Si l'absorption multiphotonique est le seul processus d'injection de porteurs, on a $N \propto I^n \cdot \tau \propto F^n / \tau^{n-1}$. Selon le critère de claquage $N = N_{crit}$, le seuil de dommage doit donc dans ce cas varier avec τ selon une loi du type $F_c(\tau) \propto N_{crit}^{1/n} \cdot \tau^{(n-1)/n}$. Cette loi d'évolution est représentée en pointillés sur la figure 2.33 : il est clair

qu'elle ne correspond absolument pas à la courbe $F_c(\tau)$ mesurée par Stuart *et al.* Ainsi, avec ce critère de claquage, une équation de population pour la bande de conduction prenant simplement en compte l'absorption multiphotonique par les électrons de valence ne permet pas de reproduire ces mesures de seuil.

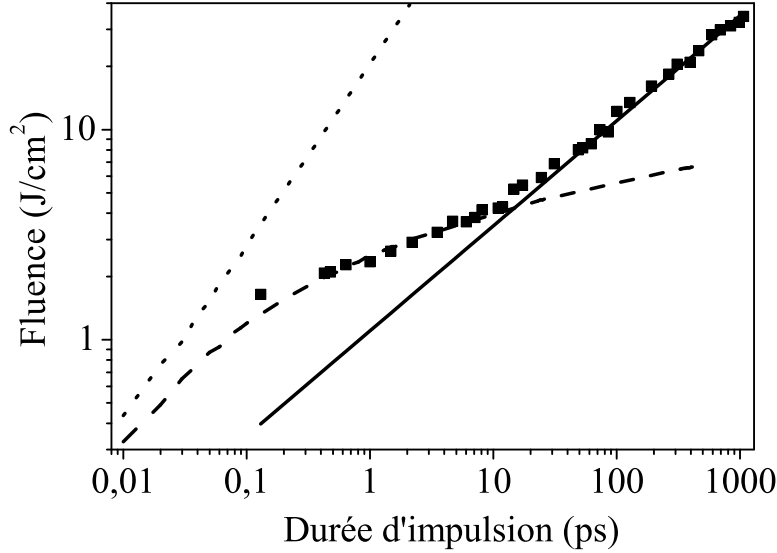


FIG. 2.33: Seuil de dommage F_c de $a\text{-SiO}_2$ en fonction de la durée d'impulsion τ , à 1053 nm. Les carrés sont les mesures de Stuart *et al.* La courbe en trait plein représente une évolution en $\sqrt{\tau}$, la courbe en tirets le résultat du modèle de Stuart *et al.*, et la courbe en pointillés l'évolution obtenue lorsque seule l'absorption multiphotonique est prise en compte (même section efficace σ_8 que pour la courbe en tirets). Ces courbes ont été calculées d'après les indications données dans les articles de Stuart *et al.*

Ces auteurs ont donc proposé de décrire l'excitation électronique induite par le laser par l'équation de population suivante, plus complexe :

$$\frac{dN}{dt} = \tilde{\sigma}_n \cdot (N_V - N) \cdot I^n + \beta \cdot I \cdot N \cdot \frac{(N_V - N)}{N_V} \quad (2.41)$$

Le dernier terme de cette équation décrit une avalanche électronique, caractérisée par un coefficient d'avalanche $\gamma(I) = \beta \cdot I$ proportionnel à l'intensité laser.

Stuart *et al.* ont obtenu cette dépendance en intensité de $\gamma(I)$ par une étude théorique de la dynamique des électrons de conduction dans un diélectrique soumis à champ laser. Cette étude a consisté à calculer numériquement la distribution en

	Stuart et al		Lenzner et al
λ	1053 nm	526 nm	790 nm
σ_n	$\sigma_8=2.4 \cdot 10^{-246} \text{ cm}^{16} \text{ s}^7$ Origine : <i>Formule de Keldysh</i>	$\sigma_4=2 \cdot 10^{-114} \text{ cm}^8 \text{ s}^3$ Origine : <i>Jones et al</i>	$\sigma_6=1.46 \cdot 10^{-186} \text{ cm}^{12} \text{ s}^5$ Origine : <i>ajusté sur les mesures de seuils</i>
β	11 cm^2/J Origine : <i>Calcul de $f(E,t)$</i>	13 cm^2/J Origine : <i>Calcul de $f(E,t)$</i>	4 cm^2/J Origine : <i>ajusté sur les mesures de seuils</i>

FIG. 2.34: Valeurs des paramètres σ_n et β utilisées par Stuart et al et Lenzner et al pour reproduire l'évolution du seuil de dommage avec la durée d'impulsion dans SiO_2 à différentes longueurs d'onde.

énergie $f(E, t)$ de ces électrons, en utilisant l'équation de Fokker-Planck¹, avec :

- des taux de collisions électron-phonon issus de [14]. Ces taux sont ceux donnés sur la figure 1.6 du chapitre 1 (ordre de grandeur typique de 1 fs^{-1} pour une énergie d'électron de 1 eV)
- un taux d'ionisation par impact donné par la formule de Keldysh (Cf. chapitre 1) :

$$W_{imp}(E) = W_1 \cdot \left(\frac{E - E_T}{E_g} \right)^2 \quad (2.42)$$

avec $W_1 = 1.5 \text{ fs}^{-1}$ [15], et $E_T = E_g$. $W_{imp}(E)$ est alors de l'ordre de plusieurs fs^{-1} dès lors que $E \gtrsim 2E_g$.

Ce calcul leur a également fourni des valeurs numériques pour le coefficient β . Les valeurs ainsi obtenues à 1053 nm et 526 nm sont portées dans le tableau 2.34. Stuart et al ont ensuite calculé l'évolution du seuil de dommage avec la durée de l'impulsion laser à 1053 nm et 526 nm, en utilisant l'équation de population (2.41) pour obtenir la densité d'excitation en surface. Pour ce calcul, ils ont utilisé les valeurs de β précédentes et les sections efficaces multiphotoniques σ_n [16, 17] également données dans le tableau 2.34, et ont considéré que le claquage se produit pour $N_{crit} = N_c(\omega)$, où $N_c(\omega)$ est la densité critique du laser. La courbe ainsi obtenue à 1053 nm a été reproduite en tirets sur la figure 2.33. Grâce au terme d'avalanche introduit dans l'équation de population, l'accord avec les résultats

¹Rappelons qu'il s'agit d'une forme approchée de l'équation de Boltzmann, valable lorsque les processus de collision entraînent des variations d'énergie faibles devant la largeur ΔE de $f(E, t)$.

expérimentaux est bon pour $140 \text{ fs} \leq \tau \leq 10 \text{ ps}$, aussi bien à 1053 nm qu'à 526 nm (non représenté). Le point fort de cette théorie est de reproduire l'évolution du seuil de dommage avec la durée d'impulsion et la fréquence du laser sans utiliser de paramètre ajustable.

En utilisant l'équation (2.41) avec les valeurs de β et σ_n données dans le tableau 2.34 à 1053 nm, nous avons calculé le rapport de la densité d'électrons excités par absorption multiphotonique sur la densité d'excitation totale, en fonction de l'intensité crête d'une impulsion laser à 1053 nm, pour 3 durées d'impulsion (Cf. figure 2.35). On constate que l'avalanche entraîne une multiplication de la densité d'excitation générée par absorption multiphotonique de plus de deux ordres de grandeurs à 60 fs, et de presque huit ordres de grandeur à 1 ps. Ce calcul montre que le modèle et les paramètres proposés par Stuart *et al* mènent à une avalanche électronique extrêmement forte, initiée par les électrons injectés par absorption multiphotonique. Cette avalanche est d'autant plus forte que l'impulsion est longue.

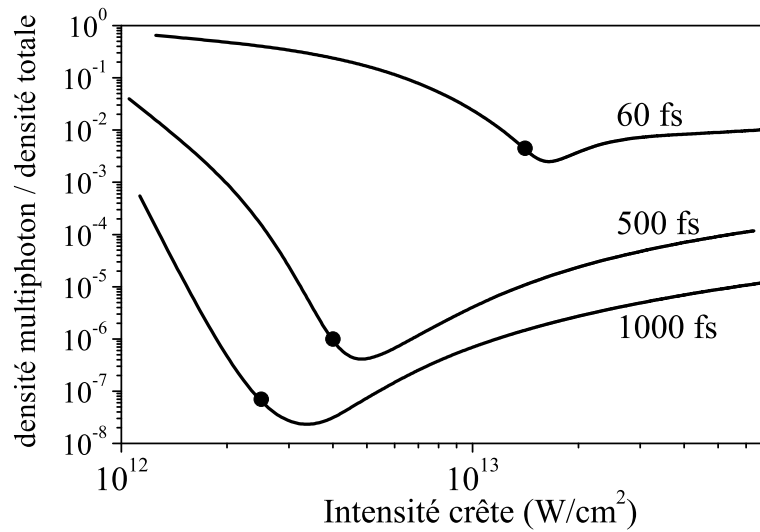


FIG. 2.35: Rapport de la densité d'électrons de conduction excités par absorption multiphotonique sur la densité totale de porteurs excités (multiphoton + avalanche), calculé par le modèle de Stuart *et al*, à 1053 nm, en fonction de l'intensité crête et de la durée d'impulsion. Les points noirs indiquent les seuils de claquage mesurés par Stuart *et al*.

Les courbes $F_c(\tau)$ mesurées par Stuart *et al* dans d'autres diélectriques sont analogues à celle obtenue dans SiO_2 : d'après l'analyse présentée ici, ceci indiquerait qu'une forte avalanche se produit également dans ces solides. $F_c(\tau)$ a également

été mesuré à 790 nm dans a- SiO_2 par un autre groupe [11] (Cf. Introduction), qui a obtenu un bon accord avec le modèle présenté ici en utilisant β et σ_n comme des paramètres ajustables. Les valeurs ainsi obtenues à 790 nm sont données dans le tableau 2.34 (colonne de droite). Elles donnent également lieu à une avalanche électronique importante : nous allons les utiliser pour confronter ce modèle d'avalanche avec les mesures d'interférométrie fréquentielle, elles aussi réalisées avec une pompe à 790 nm.

2.7.2 Comparaison avec les mesures d'interférométrie fréquentielle

Nous avons calculé la courbe $\Delta\Phi(I)$ que donne l'équation de population (2.41), avec les valeurs de β et σ_6 déduites des mesures de seuil à 790 nm dans SiO_2 , pour une impulsion de 60 fs, et en négligeant l'absorption du faisceau pompe au cours de sa propagation. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 2.36, où il est comparé au déphasage mesuré dans SiO_2 (données de la figure 2.16). L'absorption de l'impulsion n'étant pas prise en compte, c'est seulement à basse densité que ce calcul est justifié (partie de la courbe représentée en trait plein). Même en tenant compte de cette restriction, ce modèle d'avalanche est en désaccord total avec nos résultats expérimentaux : il donne lieu à une dépendance en intensité beaucoup trop forte. Ce désaccord était prévisible, puisque nous avons déjà montré que nos résultats expérimentaux établissent clairement l'absence de toute avalanche, contrairement à ce que donne ce modèle

Sur la figure 2.37, nous avons tracé les courbes $\Delta\Phi(I)$ calculées avec les mêmes paramètres, en tenant cette fois-ci compte de l'absorption de la pompe, dans deux cas : lorsque la pompe arrive sur un solide non-excité, et lorsqu'une densité d'électrons de conduction de $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est déjà présente dans le solide lors de l'arrivée de la pompe. On constate que l'avalanche peut se développer à des intensités bien plus basses lorsque la densité initiale est non-nulle, car son déclenchement n'est alors plus conditionné par l'excitation préalable d'électrons par absorption multiphotonique. Cet effet est également en contradiction avec nos résultats expérimentaux. On remarque qu'à haute intensité, le déphasage induit par la pompe est plus faible lorsque la densité initiale est non-nulle : ceci est dû au fait que l'absorption du faisceau est plus importante dans ce cas.

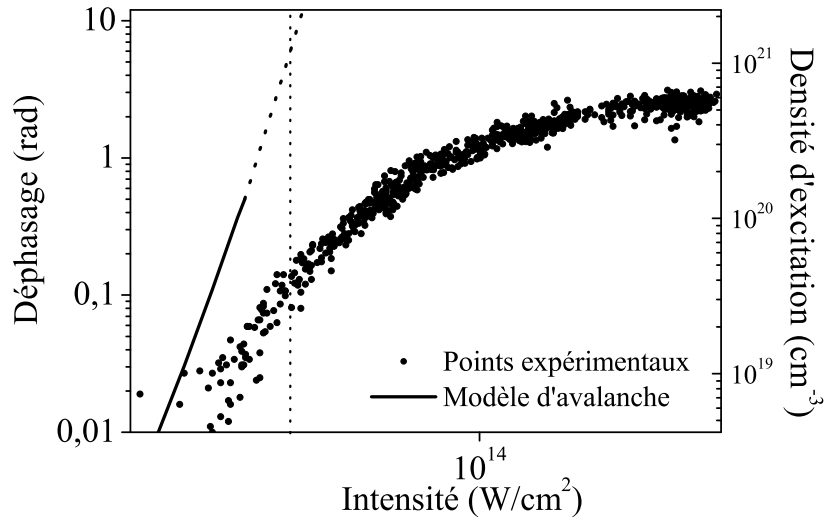


FIG. 2.36: Comparaison de la courbe $\Delta\Phi(I)$ mesurée dans SiO₂ pour une impulsion de 60 fs, et de la courbe donnée par le modèle d'avalanche de Stuart pour une excitation homogène, et avec les valeurs de σ_6 et β obtenues par Lenzner et al. Le trait vertical en pointillés indique le seuil de dommage mesuré par Lenzner et al.

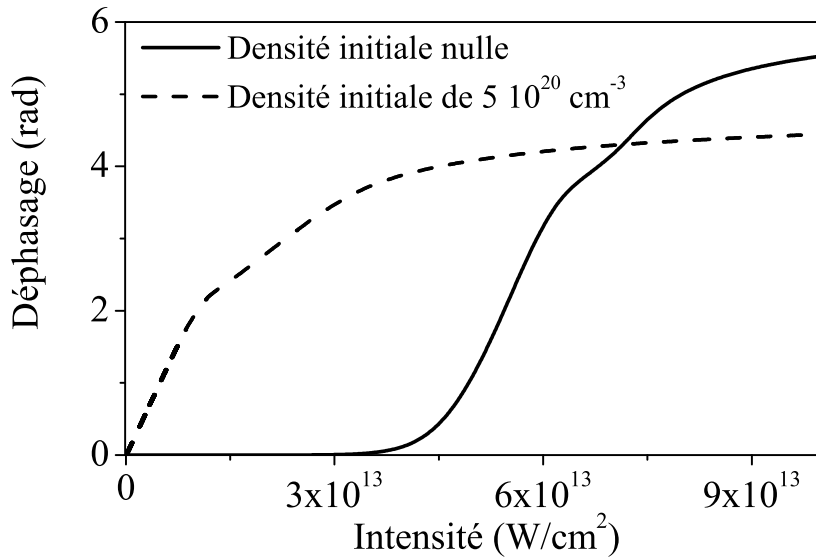


FIG. 2.37: Effet de la densité initiale d'électrons de conduction sur $\Delta\Phi(I)$ dans le modèle d'avalanche de Stuart. Calcul réalisé pour une impulsion pompe de 60 fs.

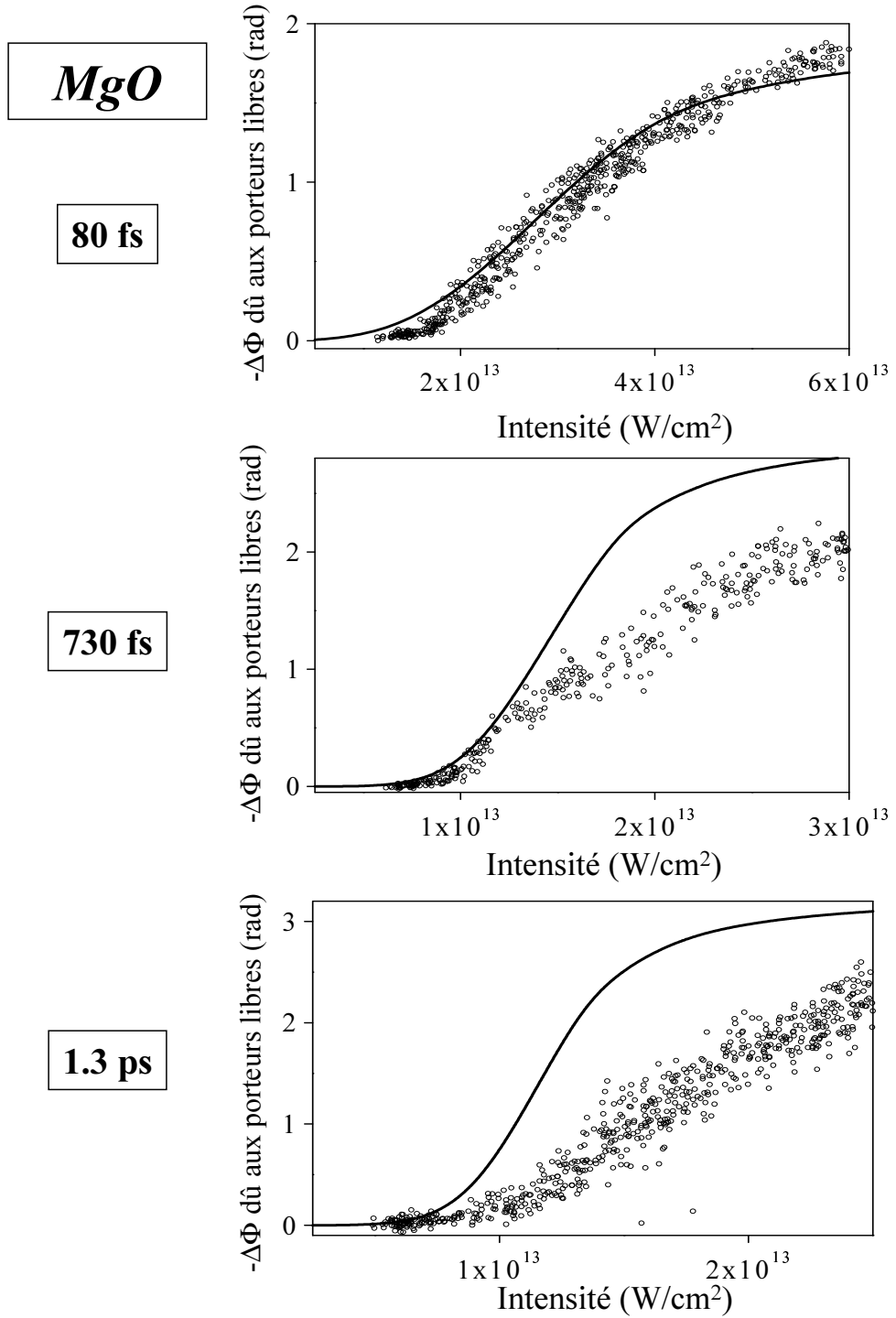


FIG. 2.38: Comparaison des mesures de $\Delta\Phi(I, \tau)$ dans MgO avec le modèle d'avalanche, pour une valeur de β 10 fois plus faible que celle déduite des mesures de seuils de dommage à 790 nm.

Même en utilisant des valeurs de β beaucoup plus faibles que celles déduites des mesures de seuils de dommage, les mesures d'interférométrie fréquentielle restent incompatibles avec ce modèle d'avalanche. Ceci est illustré sur la figure 2.38, dans le cas de MgO . Nous avons introduit un faible terme d'avalanche ($\beta = 0.33 \text{ cm}^2/J$) dans l'équation de population, tel qu'au maximum 50 % des électrons seulement sont excités par ionisation par impact à 80 fs. On parvient alors tout de même à reproduire la courbe $\Delta\Phi(I)$ mesurée à $\tau = 80$ fs, en tenant compte de l'absorption du faisceau pompe et en utilisant un taux de collision $\omega_c = 1.42 \text{ fs}$ deux fois plus élevé que lorsque $\beta = 0$. Augmenter ω_c permet de compenser l'augmentation de déphasage due au terme d'avalanche par une absorption plus importante du faisceau pompe. Autrement dit, la saturation du déphasage due à l'absorption permet de masquer une faible avalanche électronique. Cependant, l'utilisation du même jeu de paramètre ne permet absolument pas de reproduire les mesures pour $\tau = 730 \text{ fs}$ et $\tau = 1.3 \text{ ps}$. Ceci est dû au fait que la fraction d'électrons excités par avalanche croît avec la durée d'impulsion : avec la valeur de β utilisée ici, elle est au maximum de 92 % à 730 fs et de 96.5 % à 1.3 ps. Avec ces simulations, il apparaît clairement que l'évolution avec la durée d'impulsion de la forme des courbes $\Delta\Phi(I)$ constitue un diagnostic très sensible à la nature des mécanismes d'excitation, qui permet d'exclure l'existence d'une avalanche électronique *même très faible*.

2.7.3 Discussion de l'évolution du seuil avec la durée d'impulsion

Nos mesures ayant permis d'invalidier le modèle d'avalanche de Stuart *et al*, une question importante reste en suspens : comment expliquer les courbes $F_c(\tau)$ mesurées dans différents diélectriques ? En effet, nous avons montré que l'absorption multiphotonique est le seul mécanisme d'excitation électronique impliqué dans le claquage. Or nous avons vu qu'une équation de population prenant simplement en compte ce processus d'injection ne permet pas de reproduire les courbes $F_c(\tau)$ expérimentales, si l'on suppose que le claquage se produit lorsque la densité d'électrons de conduction atteint une valeur critique N_{crit} indépendante de la durée d'impulsion. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce problème :

1. Les mesures de seuils de claquage ont toujours été réalisées à la surface des diélectriques, alors que la technique d'interférométrie fréquentielle sonde les processus de volume. Les recherches menées avec des impulsions longues ont

démontré que le seuil de dommage est différent en surface et en volume [18]. Il se peut donc que les seuils de claquage mesurés, ainsi que leur évolution avec τ , soient déterminés par des propriétés de surface, extrinsèques (présence de défauts structuraux ou d'impuretés par exemple) ou intrinsèques (influence d'états électroniques de surface par exemple).

2. Si les seuils de claquage mesurés correspondent effectivement à des processus intrinsèques de volume, nous sommes inévitablement amenés à la conclusion que la densité d'excitation au seuil de claquage N_{crit} dépend de la durée d'impulsion, selon la relation $N_{crit} \propto \sigma_n \cdot F_c^n / \tau^{n-1}$. En utilisant les mesures de F_c de la référence [11] à 800 nm dans SiO_2 , et une loi d'injection en I^6 avec la section efficace $\sigma_6 = 2.3 \cdot 10^{-184} cm^{12}s^5$ déduite de la mesure de obtient la courbe $N_{crit}(\tau)$ présentée sur la figure 2.39. En encart de cette figure, nous avons également représenté l'évolution obtenue en utilisant les mesures de la référence [10] à 1053 nm, avec une loi d'injection en I^8 , et une valeur arbitraire de σ_8 .

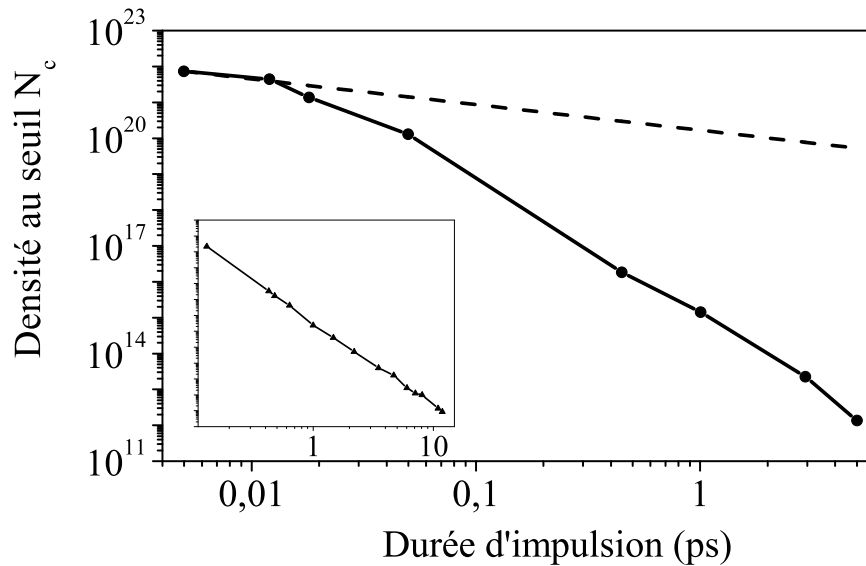


FIG. 2.39: Evolution de la densité d'excitation N_c au seuil de claquage, obtenue en utilisant les mesures de seuils de Lenzner et al à 800 nm, et une loi d'injection multiphotonique en I^6 (ronds). En pointillés, loi d'évolution du type $N_c = B \cdot \tau^{(1-n)/(1+n)}$. Le facteur B a été choisi de telle sorte que cette courbe croise la précédente en $\tau = 5$ fs. En encart : loi $N_c(\tau)$ obtenue avec les mesures de seuil de Stuart et al à 1053 nm, et une loi d'injection en I^8 .

D'un point de vue qualitatif, cette seconde hypothèse est tout-à-fait plausible. En effet, supposer que le densité d'excitation au seuil N_c est indépendante de τ est arbitraire. A titre d'exemple, supposons que la destruction du solide soit due à une fusion ou à une vaporisation locale, induite par le transfert d'énergie du gaz d'électrons de conduction généré par absorption multiphotonique vers le réseau. En première approximation, le claquage se produit alors lorsque l'énergie par unité de volume $E = \int \alpha(t).I(t).dt$ absorbée par les électrons de conduction pendant toute l'impulsion laser atteint une valeur critique E_{crit} en surface. Avec ce critère, et lorsque l'absorption à n photons est le seul processus d'injection, un calcul numérique montre que la densité d'électrons de conduction au seuil de claquage décroît avec la durée d'impulsion, selon une loi du type $N_{crit}(\tau) \propto \tau^{\frac{1-n}{1+n}}$. Cette loi est facile à établir qualitativement, en considérant que l'énergie absorbée par les électrons de conduction est proportionnelle à $\alpha(N) \cdot F$, et en remarquant que $\alpha(N) \propto N$, avec $N \propto F^n / \tau^{n-1}$. Quantitativement, cette évolution de $N_{crit}(\tau)$ ne correspond cependant pas à celle déduite des mesures de seuils de dommage (Cf. figure 2.39, courbe en tirets).

Si les seuils mesurés correspondent effectivement à des processus intrinsèques de volume, un autre critère de claquage devra donc être trouvé afin d'en expliquer l'évolution avec τ . A travers l'exemple donné ci-dessus, nous avons voulu montrer que ce critère est vraisemblablement lié au *mécanisme par lequel l'excitation électronique créée par absorption multiphotonique aboutit à la destruction du solide* : la courbe $F_c(\tau)$ ne serait donc pas seulement déterminée par la nature des processus d'injection, contrairement à ce qui a été supposé par Stuart *et al.* Les expériences présentées ici ne permettent pas d'identifier ce mécanisme de destruction : d'autres approches expérimentales devront être employées à cette fin.

2.8 Conclusions

Le déphasage mesuré par interférométrie fréquentielle donne accès à la moyenne de la densité de paires électron-trou N générées dans un diélectrique par une impulsion laser, sur une profondeur qui est de l'ordre de $10 \mu m$ dans les conditions expérimentales utilisées ici. La mesure de ce déphasage en fonction de l'intensité crête I , de la durée d'impulsion τ , et de la densité initiale d'électrons de conduction, nous a permis d'étudier les mécanismes d'excitation électronique responsables du claquage optique dans le cas d'impulsions infrarouges pico- ou sub-picosecondes.

A suffisamment basse intensité, le déphasage évolue avec I selon une loi de puissance, qui est caractéristique d'une absorption multiphotonique en régime perturbatif par les électrons de valence. A plus haute intensité, une saturation est observée par rapport à cette loi en I^n . Cette saturation est due au fait qu'à forte densité d'excitation, N n'augmente quasiment plus avec I au-delà d'une profondeur de quelques centaines de nm, à cause de l'absorption de l'impulsion laser par les électrons de conduction qu'elle a elle-même excités. En utilisant un modèle simple pour prendre en compte ce phénomène, nous avons montré qu'une loi d'injection multiphotonique perturbative en I^n permet toujours de reproduire l'évolution de déphasage avec la durée d'impulsion et l'intensité bien au-delà du seuil de claquage, dans la zone de saturation. Ceci montre clairement que l'absorption multiphotonique est le seul mécanisme d'excitation électronique impliqué dans le claquage optique : il ne se produit pas d'avalanche électronique. Cette conclusion est confirmée par le fait que la présence d'électrons de conduction dans le solide avant l'arrivée de l'impulsion laser n'a aucune influence sur la densité d'excitation générée, contrairement à ce qui est attendu en cas d'avalanche.

Cette technique expérimentale n'apporte cependant aucune information permettant de comprendre pourquoi il ne se produit pas d'avalanche électronique, en terme de dynamique des électrons de conduction dans la champ laser. De façon très schématique, deux réponses à cette question peuvent être envisagées, l'une n'excluant pas l'autre :

1. Trop peu d'électrons de conduction acquièrent une énergie cinétique supérieure au seuil d'ionisation par impact E_T pour que ce processus permette une augmentation notable de la densité électronique, même avec des taux d'ionisation par impact $W_{imp}(E)$ très élevés. Qualitativement, ceci revient à dire que les pertes d'énergie par émission de phonon l'emportent sur les gains dus aux collisions électron-photon-phonon, jusqu'aux intensités les plus élevées utilisées ici.
2. Le taux d'ionisation par impact $W_{imp}(E)$ est trop faible pour permettre à une avalanche électronique de se développer, et cela même si de nombreux électrons acquièrent une énergie cinétique supérieure à E_T .

La première de ces deux possibilités est peu vraisemblable. En effet, l'ordre de grandeur de l'énergie dE_c/dt gagnée par unité de temps par un électron de conduction est donné par $\alpha(N)I/N$, où $\alpha(N) = 2\omega/c \cdot \text{Im}(n)$ est le coefficient d'absorption du gaz d'électrons. D'après l'expression 2.34 de $\alpha(N)$, issue du modèle de Drude,

on a donc :

$$\frac{dE_c}{dt} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 m^*} \cdot \frac{\omega_c}{c(\omega_p^2 + \omega_c^2)} \cdot I \quad (2.43)$$

Cette expression de dE_c/dt concorde avec celle donnée dans le chapitre 1 dans le cadre du traitement classique de l'absorption de photon (équation (1.28)). Avec $\lambda_p = 800 \text{ nm}$ et $\omega_c \approx 1 \text{ fs}^{-1}$, on obtient $dE_c/dt \text{ (eV/fs)} \approx 10^{-13} \cdot I \text{ (W/cm}^2\text{)}$. Dans le cas de MgO , nous avons montré que l'intensité maximale dans le solide $I_{\max}(I, z = 0)$ est d'environ $5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$: à cette intensité, dE_c/dt atteint 5 eV/fs au maximum de l'impulsion. Cette valeur est nettement supérieure au taux de perte d'énergie dû aux phonons, qui est de l'ordre de quelque dizaines de meV/fs en bas de bande de conduction (Cf. chapitre 1). Ce calcul d'ordre de grandeur tend à montrer que les électrons vont acquérir une énergie cinétique élevée dans le champ laser. Les calculs numériques de la distribution en énergie des électrons, fondés sur l'équation de Fokker-Planck (tel que celui de Stuart *et al* [10, 13]) ou sur l'équation de Boltzmann [19], confirment qu'un nombre important d'électrons peuvent atteindre une énergie cinétique supérieure à E_T .

Ces considérations semblent donc indiquer que c'est parce que les taux d'ionisation par impact sont trop faibles qu'il ne se produit pas d'avalanche électronique avec des impulsions femto- ou picosecondes. En donnant accès à $W_{imp}(E)$ sur un intervalle d'énergie proche du seuil E_T , l'expérience de photoémission résolue en temps présentée dans le chapitre suivant va nous permettre de tester cette hypothèse.

Bibliographie

- [1] M. Sparks, D. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. Maradudin, L. Sham, E. Loh, and D. King, "Theory of electron-avalanche breakdown in solids," *Phys. Rev. B* **24**, p. 3519, 1981.
- [2] P. Audebert, P. Daguzan, A. Dos Santos, J.-C. Gauthier, J.-P. Geindre, S. Guizard, G. Hammoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti, "Space-time observation of an electron gas in SiO₂," *Phys. Rev. Lett.* **73**, p. 1990, 1994.
- [3] P. Martin, S. Guizard, P. Daguzan, G. Petite, P. D'Oliveira, P. Meynadier, and M. Perdrix, "Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals," *Phys. Rev. B* **55**, p. 5799, 1997.
- [4] P. Daguzan, "Dynamique ultra-rapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite," *Thèse de l'Université Paris 6*, 1996.
- [5] Y. Shen, *The Principles of Non Linear Optics*, Wiley-Interscience, New York, 1984.
- [6] W. Kruer, *The Physics of Laser Plasma Interactions*, Frontiers in Physics, Addison-Wesley, 1988.
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris, 1973.
- [8] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders college publishing, 1976.
- [9] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley Publishing company, 2nd ed., 1987.
- [10] B. Stuart, M. Feit, A. Rubenchick, B. Shore, and M. Perry, "Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses," *Phys. Rev. Lett.* **74**, p. 2248, 1995.
- [11] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond optical breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. Lett.* **80**, p. 4076, 1998.
- [12] H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, R. Herrmann, F. Noack, and E. Campbell, "Laser-induced damage in SiO₂ and CaF₂ with picosecond and femto-second laser pulses," *Appl. Phys. A* **62**, p. 293, 1996.
- [13] B. Stuart, D. Feit, S. Herman, A. Rubenchik, B. Shore, and M. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. B* **53**, p. 1749, 1996.

- [14] D. Arnold, E. Cartier, and D. Dimaria, “Acoustic-phonon runaway and impact ionization by hot electrons in silicon dioxide,” *Phys. Rev. B.* , p. 1477, 1992.
- [15] E. Cartier and F. McFeely, “Hot-electron dynamics in SiO₂ studied by soft-x-ray-induced core-level photoemission,” *Phys. Rev. B* **44**, p. 10689, 1991.
- [16] L. Keldysh, “Ionization in the field of a strong electromagnetic wave,” *Sov. Phys. -JETP* **20**, p. 1307, 1965.
- [17] S. Jones, P. Braunlich, R. Casper, X. Shen, and P. Kelly, “Recent progress on laser-induced modifications and intrinsic bulk damage of wide-gap optical materials,” *Opt. eng.* **28**, p. 1039, 1989.
- [18] N. Bloembergen, “Laser-induced electric breakdown in solids,” *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10**, p. 375, 1974.
- [19] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon, “Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses,” *Phys. Rev. B.* **61**, p. 11 437, 2000.

Chapitre 3

Etude de la relaxation par photoémission résolue en temps

Ce chapitre décrit une expérience de photoémission résolue en temps, dont le but était d'étudier la relaxation d'électrons injectés avec un excès d'énergie de quelques dizaines d'eV dans la bande de conduction d'un isolant. Nous en décrivons dans un premier temps le principe, et effectuons un bref rappel sur la spectroscopie de photoémission appliquée à l'étude des solides. Après une présentation du montage expérimental et des résultats d'expériences préliminaires, les résultats des mesures résolues en temps seront détaillés et analysés. Un modèle cinétique permet de déduire de ces mesures des informations sur les processus de relaxation d'électrons d'environ 30 eV par rapport au bas de la bande de conduction. Nous montrerons que les ordres de grandeur des sections efficaces obtenues sont surprenants. Une modélisation numérique des phénomènes de charge d'espace a donc été réalisée, afin de s'assurer que ces derniers ne peuvent expliquer les effets observés.

3.1 Démarche expérimentale

3.1.1 Principe de l'expérience

Cette expérience est fondée sur un schéma pompe-sonde. Une impulsion UV femtoseconde est utilisée pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (Cf. figure 3.1). L'énergie des photons UV est suffisamment

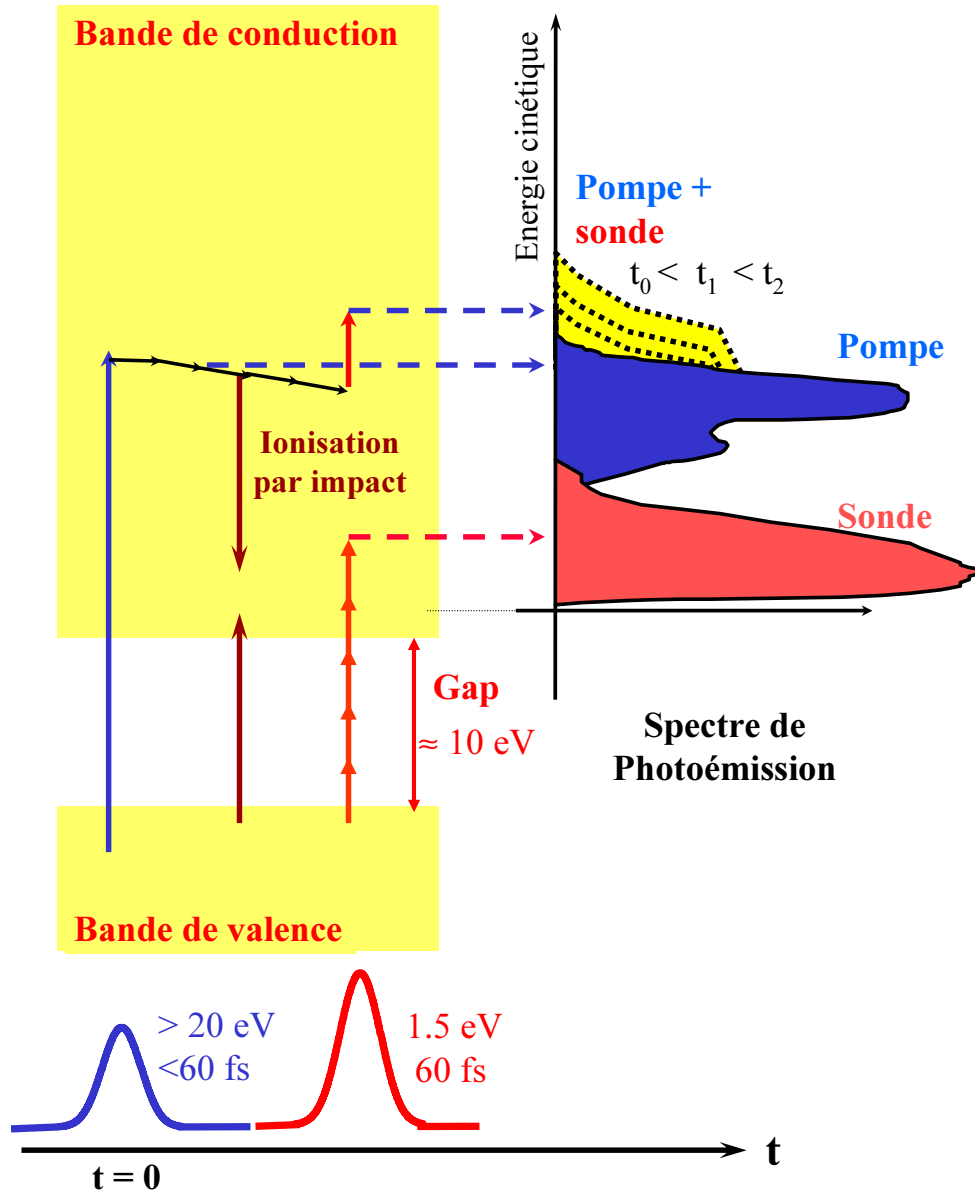


FIG. 3.1: Principe de l'expérience de photoémission résolue en temps. Une impulsion UV est utilisée comme pompe, et une impulsion visible ou infrarouge comme sonde. Les flèches noires schématisent l'émission de phonons. Le signal pompe+sonde est représenté pour 3 délais t_0 , t_1 , et t_2 . Pour simplifier ce schéma, les éventuelles collisions subies par l'électron entre l'absorption du photon sonde et la sortie du solide ne sont pas représentées.

élevée pour que ces électrons aient une énergie initiale par rapport au bas de la bande de conduction supérieure à la bande interdite du solide ($\hbar\omega_{UV} \gtrsim 20$ eV).

Ces photons se situent donc dans la gamme VUV. La distribution en énergie de ces électrons va ensuite évoluer dans le temps sous l'effet de différents processus de relaxation, incluant notamment les collisions électron-phonon, et, du fait de l'énergie élevée des électrons, l'ionisation par impact.

A n'importe quel stade du processus de relaxation, ces électrons ont la possibilité de s'échapper du solide, donnant ainsi un signal de photoémission, représenté en bleu sur la figure 3.1. En principe, un détecteur de photoélectrons possédant une résolution temporelle permettrait donc de suivre la relaxation. Etant donnés les ordres de grandeur présentés au chapitre 1 pour les taux de collisions des différents processus élémentaires, les temps de relaxation attendus se situent à une échelle subpicoseconde. Aucun détecteur ne permet actuellement de résoudre des processus aussi rapides.

Il est donc nécessaire d'utiliser une impulsion sonde femtoseconde, qui est dans ce cas est une impulsion infrarouge ou visible. Les électrons injectés en bande de conduction par la pompe peuvent absorber un photon sonde, notamment par collision électron-photon-phonon, et ont ensuite une certaine probabilité de s'échapper du solide. On obtient ainsi un signal de photoémission "pompe+sonde", représenté en jaune sur la figure 3.1. Du fait de l'émission de phonons par les électrons entre l'arrivée de la pompe et celle de la sonde, un décalage progressif de ce signal vers les basses énergies devrait être observé lorsque le délai entre les deux impulsions augmente. De plus, si l'électron effectue une ionisation par impact avant l'arrivée de la sonde, il ne contribuera pas au signal pompe+sonde, car la perte d'énergie induite par ce type de collisions est beaucoup plus grande que l'énergie du photon sonde. La mesure de ce signal en fonction du délai doit donc permettre d'obtenir des informations sur ces deux processus.

Pour obtenir un signal détectable, les électrons de conduction doivent avoir une probabilité importante d'absorber un photon sonde. Nous avons dû pour cela utiliser des intensités de l'ordre du TW/cm^2 pour la sonde. A ces intensités, l'absorption multiphotonique par les électrons de valence est non-négligeable. Les électrons ainsi injectés en bande de conduction vont donner un signal de photoémission, représenté en rouge sur la figure 3.1. Nous verrons les divers problèmes que posent ces photoélectrons dus à la sonde.

3.1.2 La technique de photoémission en physique des solides

La photoémission induite dans les solides par des rayonnements X ou UV a été très largement étudiée, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement, et compte aujourd'hui parmi les outils expérimentaux les plus utilisés pour l'étude des solides et de leurs surfaces. Nous effectuons ici un bref rappel sur cette technique, en introduisant un certain nombre de définitions et d'idées utiles pour la suite de ce chapitre.

a- Principe

Un électron excité dans un solide, ayant une énergie supérieure à une valeur limite appelée niveau du vide, a une certaine probabilité de s'échapper du solide (cf. figure 3.2).

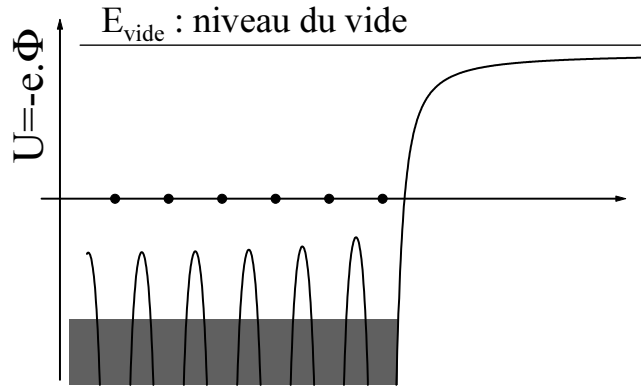


FIG. 3.2: Forme schématique du potentiel cristallin au voisinage de la surface d'un solide le long d'une rangée cristalline (ions représentés par les points noirs). La zone ombrée schématise la densité électronique du solide non-excité. Pour avoir la possibilité de sortir du solide, un électron doit avoir une énergie supérieure à E_{vide} .

Si l'excitation est induite par l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$, l'énergie cinétique de l'électron en dehors du solide est donnée par :

$$E_{cin} = \hbar\omega - E_l \quad (3.1)$$

où $E_l = E_{vide} - E_{initiale}$ est l'énergie de liaison de l'électron repérée par rapport au niveau du vide.

Cette relation suppose que l'électron n'a subi aucune perte d'énergie avant de sortir du solide. Elle est à la base de la technique de spectroscopie de photoémission. Cette technique est traditionnellement divisée en deux variantes, que sont

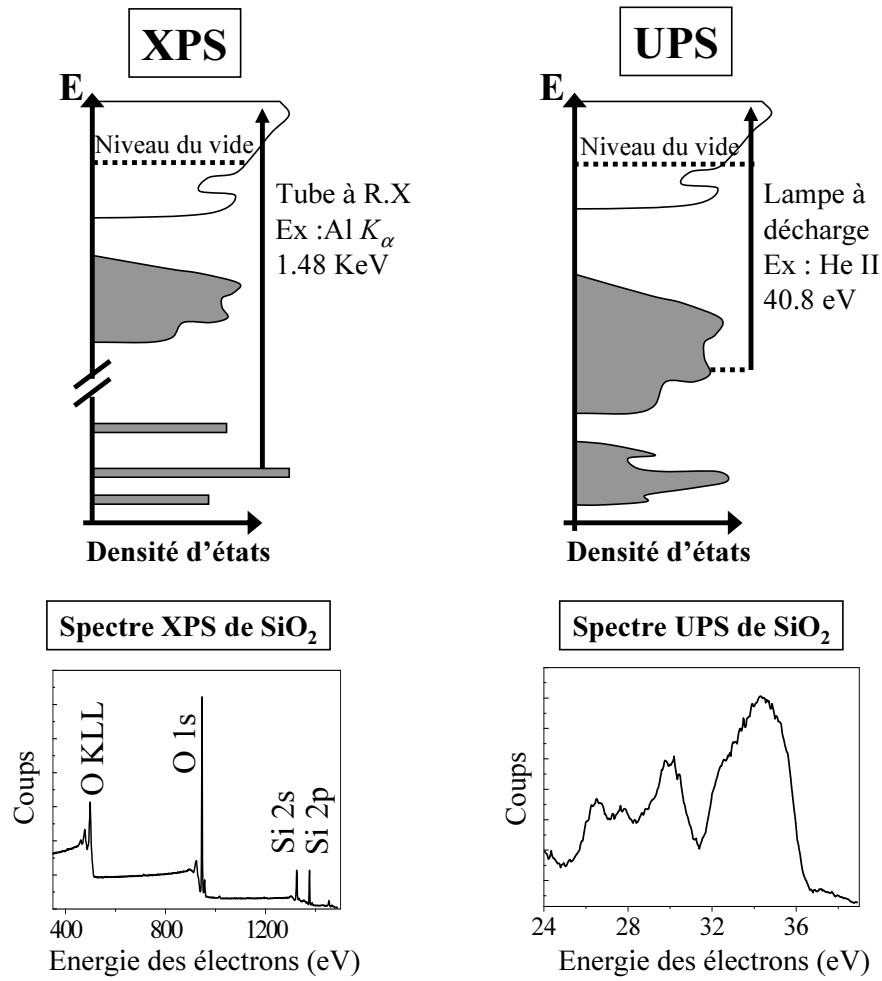


FIG. 3.3: Transitions électroniques à l'origine du signal de photoémission en XPS et UPS et allure des spectres de photoémission obtenus.

l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et l'UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Elle consiste à exciter un solide au moyen d'une source monochromatique, généralement continue, de rayons X (XPS) ou d'ultraviolets (UPS), et à mesurer la distribution en énergie des électrons éjectés du solide après avoir absorbé un photon. Cette distribution résulte de l'excitation d'électrons depuis les différents niveaux d'énergie occupés, et donne donc une information directe sur la densité d'états électroniques du solide.

En XPS, les photons utilisés ont des énergies de l'ordre du KeV, et on s'intéresse généralement aux électrons excités depuis les niveaux de coeur du solide (Cf. figure 3.3). Ces niveaux sont peu modifiés par rapport aux niveaux atomiques, et donnent donc lieu à des pics étroits (de l'ordre de 1 eV) et bien distincts

dans le spectre de photoémission. A partir de l'intensité de ces pics et de leur déplacement par rapport à un atome isolé ("déplacement chimique"), on obtient des informations sur la composition du solide et sa structure chimique (nature des premiers voisins et des liaisons chimiques).

En UPS, où les énergies de photon sont beaucoup plus faibles, le spectre mesuré correspond généralement à des transitions depuis la bande de conduction des métaux ou la bande de valence des semiconducteurs et isolants (Cf. figure 3.3). Contrairement à l'XPS, les spectres sont très différents de ceux qui seraient obtenus sur les atomes isolés, car considérablement élargis par le couplage entre les niveaux électroniques de ces atomes dans le solide. Leur interprétation est de ce fait plus délicate.

b- Le modèle en trois étapes

Pour interpréter les spectres UPS et XPS, on utilise souvent un modèle assez phénoménologique [1], dans lequel le processus de photoémission est décomposé en trois étapes successives, qui sont :

1. L'excitation optique d'un électron d'un état occupé vers un état d'énergie située au-dessus du niveau du vide.
2. Son transport dans le solide, qui inclue la possibilité de diffusions inélastiques, par exemple par d'autres électrons (ionisation par impact dans les isolants) ou par interaction avec les phonons.
3. La passage de l'électron à travers la surface du solide, vers le vide.

La distribution en énergie $P(E)$ des électrons dans le solide suite à l'excitation optique est donnée par les probabilités de transition depuis les différents niveaux occupés du solide vers les états du continuum. Cette distribution porte l'information sur la structure électronique. Le spectre de photoémission mesuré $S(E)$ est cependant différent de $P(E)$, du fait des collisions inélastiques que peuvent subir les électrons avant de sortir du solide.

Les collisions faiblement inélastiques, notamment avec les phonons, résultent en un élargissement de $S(E)$ par rapport à $P(E)$. On considère généralement que cet élargissement est au plus de l'ordre de quelques énergies de phonons, *i.e.* de quelques centaines de meV. Les collisions fortement inélastiques, telles que l'ionisation par impact dans les isolants ou l'émission de plasmons dans les métaux, donnent lieu d'une part à un fond relativement peu structuré dans le spectre de

photoémission, et d'autre part à un signal important de photoélectrons à basse énergie. Les électrons ayant subi de telles collisions sont appelés électrons secondaires, par opposition aux électrons dits primaires qui ont pu sortir du solide sans que leur énergie initiale soit notablement modifiée.

c- Sensibilité à la surface

Soit $S(E, z)$ la contribution des électrons initialement excités à la distance z de la surface au signal de photoémission $S(E)$. On définit de façon phénoménologique la profondeur d'échappement $\lambda(E)$ des photoélectrons d'énergie E par :

$$S(E, z) = \alpha \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda(E)}\right) \quad (3.2)$$

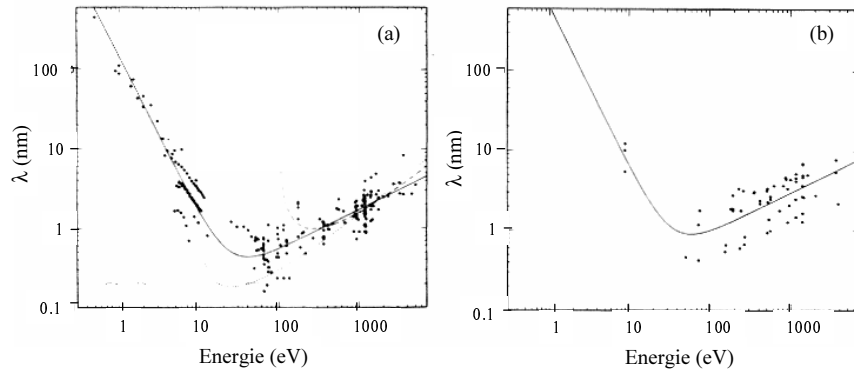


FIG. 3.4: Compilation de nombreuses mesures de profondeur d'échappement, dans des métaux (a), et dans des solides inorganiques (b) (tel que SiO_2). On constate que $\lambda(E)$ semble suivre une courbe dite universelle pour la plupart des solides, représentée en traits pleins. La dispersion des points peut être réduite en exprimant λ en monocouche atomique, et non en nm. D'après M.Seah et W. Dench.

La principale technique utilisée pour mesurer $\lambda(E)$ est la technique de la "sur-couche" [2], qui consiste à déposer une couche mince du solide à étudier sur un substrat, et à mesurer le signal $S(E)$ en fonction de l'épaisseur de cette couche, pour des électrons provenant soit du substrat (1), soit du matériau déposé (2). On observe alors généralement une dépendance exponentielle de ce signal avec l'épaisseur de la couche, décroissante dans le cas (1), croissante dans le cas (2), qui fournit directement la profondeur d'échappement des électrons (équation 3.2). La compilation de nombreux résultats expérimentaux montre que $\lambda(E)$ suit une "courbe universelle" pour un grand nombre de solides [3] (Cf. figure 3.4). Mis à

part pour des électrons de faible énergie (quelques eV), on constate que $\lambda(E)$ est typiquement de l'ordre de quelques Å à quelques nm : ainsi, la spectroscopie de photoémission ne sonde les solides que sur une très faible épaisseur, et est par conséquent très sensible à leurs propriétés de surface.

Si un électron d'énergie E est excité à une distance de la surface supérieure au libre parcours moyen $\lambda_i(E)$ entre les collisions fortement inélastiques, il ne parviendra à sortir du solide qu'en ayant subi une forte perte d'énergie, et contribuera donc seulement au signal d'électrons secondaires. On considère généralement que $\lambda(E) \approx \lambda_i(E)$, c'est-à-dire que les faibles valeurs de $\lambda(E)$ et la sensibilité à la surface qui en résulte sont dues à de très forts taux de collisions fortement inélastiques des électrons dans les solides [3].

3.2 Montage expérimental

L'une des difficultés de cette expérience réside dans la production d'impulsions VUV *femtosecondes*, et à leur utilisation dans une configuration pompe-sonde. La seule méthode aujourd'hui disponible pour produire de telles impulsions est la génération d'harmoniques d'ordres élevés d'un laser femtoseconde, par focalisation de ce laser à des éclaircissements de l'ordre de 10^{14} à 10^{15} W/cm² dans un gaz rare (Cf. chapitre 1). A de telles intensités, nous avons vu que l'interaction entre le champ laser et les électrons des couches externes de l'atome se fait en régime tunnel, et est donc fortement non-perturbative. Ceci se traduit par le fait que l'efficacité de génération d'une harmonique ne dépend que faiblement de son ordre, sur un large intervalle d'énergie (Cf. figure 3.5). Il est ainsi possible de générer des harmoniques très élevées du faisceau incident, le record actuel étant l'harmonique 221 d'un laser Titane-Saphir [4].

Du fait du caractère cohérent et non-linéaire du processus de génération, les impulsions UV ainsi obtenues sont d'une durée voisine, voire inférieure, à celle des impulsions ayant servies à les produire [5]. Le processus d'interaction laser-atome à l'origine de cette génération est décrit dans l'annexe D.

Ainsi, le montage expérimental est composé d'une chambre pour la génération des harmoniques d'ordres élevés du laser et d'une enceinte de spectroscopie de photoélectrons. Comme le montre le spectre de la figure 3.5, le rayonnement harmonique obtenu a un spectre bien trop large pour pouvoir être utilisé tel quel dans cette expérience de spectroscopie. Ces deux parties du montage expérimental

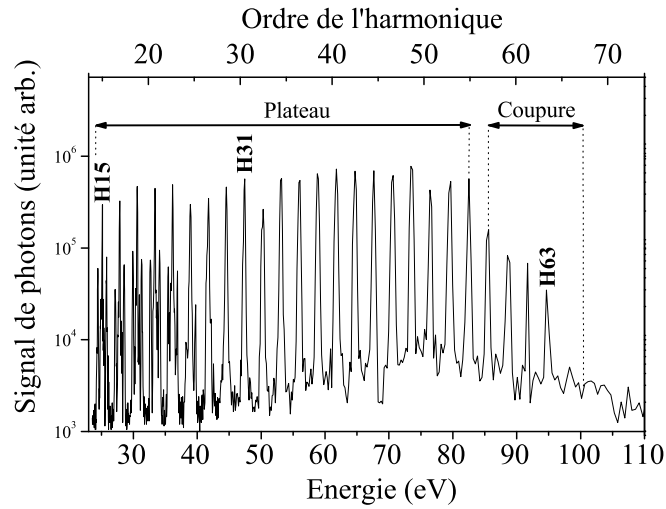


FIG. 3.5: Spectre du rayonnement harmonique produit par focalisation d'une impulsion laser infrarouge (1.57 eV) femtoseconde dans du Néon, à un éclairement de l'ordre de quelques 10^{14} W/cm². Le caractère non-perturbatif de l'interaction laser-atome se traduit par l'apparition d'un plateau dans le spectre, suivi d'une coupure où l'efficacité de génération chute rapidement avec l'ordre de l'harmonique. Remarquer que pour des raisons de symétrie, seules les harmoniques impaires sont générées.

tal sont par conséquent connectées par un dispositif permettant de sélectionner une harmonique parmi le peigne généré. Cette sélection peut se faire soit utilisant un spectromètre à réseau (Cf. figure 3.6), soit par la combinaison d'un miroir multicouche et d'un filtre en aluminium (Cf. figure 3.7). Nous décrivons ici brièvement ces différents éléments : des informations plus techniques sur les différentes parties de ces montages expérimentaux sont données en annexe E.

3.2.1 Enceinte de spectroscopie de photoélectrons

L'élément essentiel de cette enceinte est un spectromètre à électrons hémisphérique multicanal. La sélection en énergie se fait lors du passage dans un condensateur hémisphérique, appelé analyseur : seuls les électrons ayant une énergie donnée, appelée énergie de passage (E_{pass}), peuvent traverser ce condensateur sans en heurter les parois, puis passer par les fentes de sortie, pour finalement atteindre le système de détection. Ce système de détection est constitué de 8 channeltrons, et fonctionne en mode comptage : chaque channeltron détecte au plus 1 électron toutes les 15 ns. Une lentille électrostatique permet la collection des électrons émis par l'échantillon sur un angle de $\pm 12^\circ$.

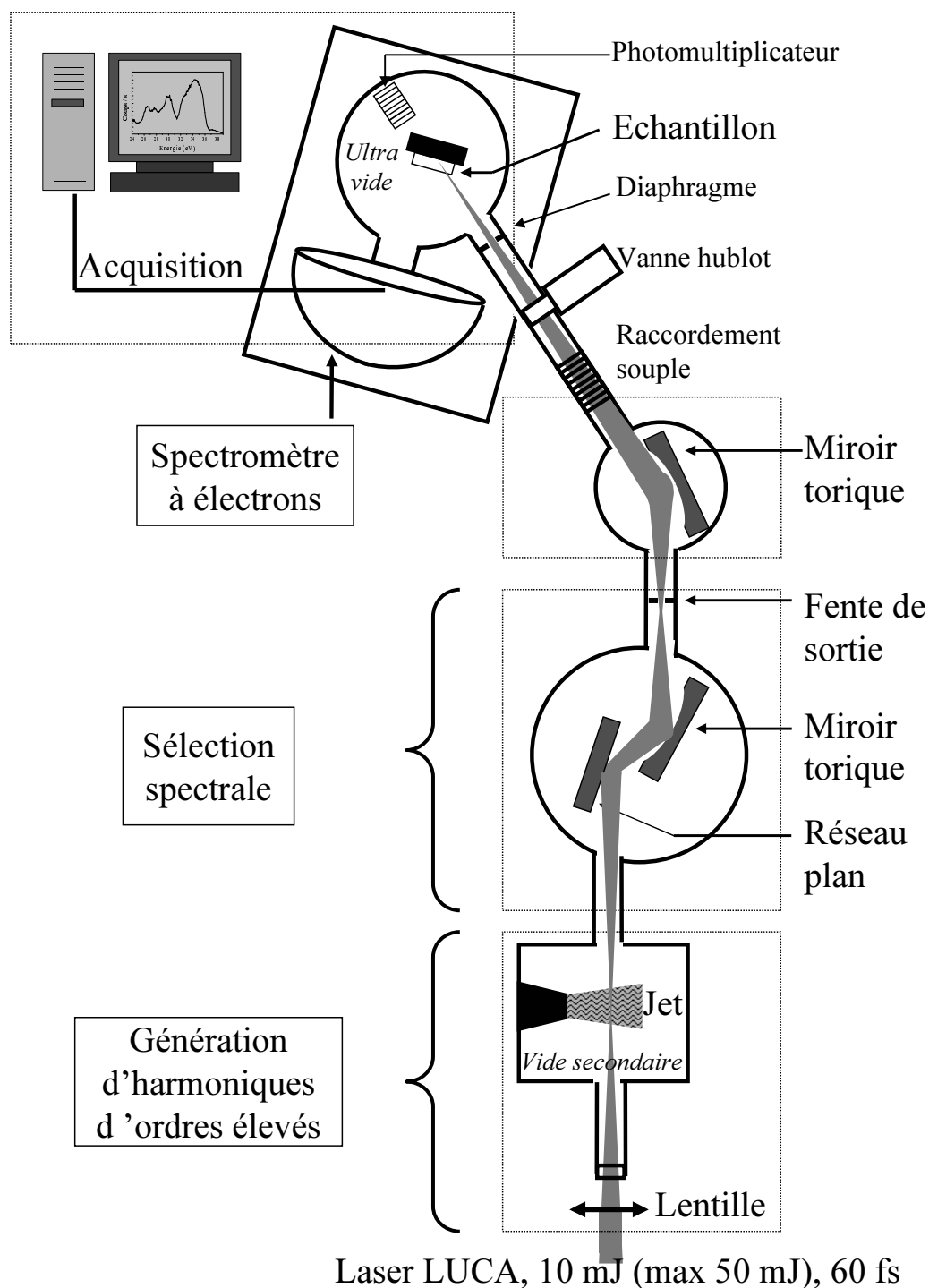


FIG. 3.6: Montage expérimental utilisé pour les expériences de préparation des mesures résolues en temps. Les harmoniques sont sélectionnées avec un spectromètre à réseau, et utilisées pour mesurer le spectre UPS d'un isolant. Les échelles ne sont pas respectées.

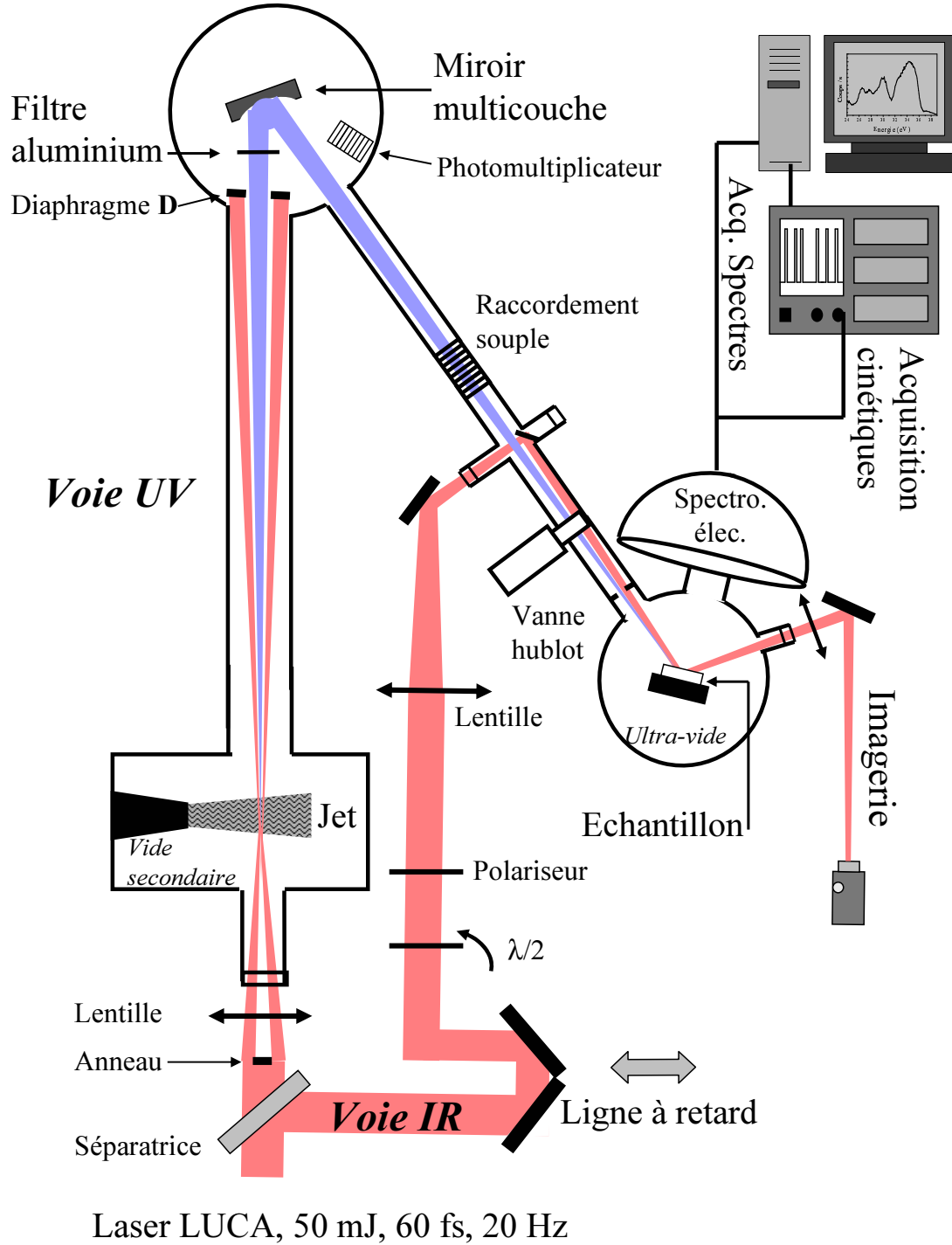


FIG. 3.7: Montage expérimental pour l'expérience de photoémission résolue en temps. Les harmoniques sont sélectionnées par la combinaison d'un miroir multicouche et d'un filtre en aluminium. Les échelles ne sont pas respectées.

Le spectre de photoélectrons est obtenu en laissant l'énergie de passage constante et en imposant une barrière de potentiel variable en amont de l'analyseur. La résolution ΔE , qui est proportionnelle à l'énergie de passage, est alors constante sur l'ensemble du spectre. Nous avons le plus souvent travaillé avec une énergie de passage de 5.85 eV, ce qui correspond pour ce spectromètre à une résolution de 300 meV. La plus petite énergie de passage possible est de 2.3 eV, ce qui donne une résolution de 120 meV.

Cette enceinte est également équipée d'une lampe à décharge, qui permet de générer un rayonnement UV continu, polarisé, et focalisé sur l'échantillon. Utilisée avec de l'Hélium, elle fournit principalement deux raies, l'une à 21.22 eV (He I), l'autre à 40.81 eV (He II). Cette lampe nous a permis de mettre au point l'enceinte de spectroscopie avant les expériences utilisant les harmoniques du laser, et d'obtenir des spectres UPS de référence au cours de ces expériences.

3.2.2 La chambre de génération d'harmoniques

C'est dans cette enceinte que les impulsions laser sont focalisées à des éclaircissements élevés dans un jet de gaz rare. Un vide secondaire d'environ 10^{-5} Torr y est nécessaire, aussi bien avant le jet, afin d'éviter une dégradation du faisceau incident par formation d'un plasma dans l'air, qu'après le jet, afin d'éviter l'absorption du rayonnement UV. Pour cette raison, le jet de gaz rare est pulsé à la cadence du laser, ce qui, avec l'utilisation de pompes suffisamment puissantes, permet d'obtenir dans une enceinte sous vide, une zone de quelques millimètres où règne une forte densité de gaz rare : la pression au niveau de la zone d'interaction laser-atome est de quelques Torr (quelques 10^{17} atomes/cm³).

La lentille de focalisation a une longueur focale de 2 m, et l'énergie par impulsion du laser infrarouge (790 nm) est de l'ordre de 10 mJ. Cette configuration correspond à un éclaircissement de l'ordre de quelques 10^{14} W/cm² dans le jet de gaz. Nous avons utilisé de l'Argon, car c'est dans ce gaz que les flux de photons les plus élevés sont obtenus pour les harmoniques que nous souhaitons utiliser (typiquement H15 à H29). Dans ces conditions, le nombre de photons harmoniques générés est de l'ordre de 10^8 pour une harmonique située dans le plateau (pour $4 \cdot 10^{16}$ photons IR dans l'impulsion initiale).

3.2.3 Sélection d'une harmonique

La durée de l'impulsion harmonique d'ordre n en sortie du jet de gaz rare est de l'ordre de $\Delta t \approx h/\Delta E_n$, où ΔE_n est la largeur spectrale du n -ième pic harmonique. Après sélection, la durée $\Delta t'$ de cette impulsion vérifie :

$$\Delta t' \geq \frac{h}{\Delta E_s} \quad (3.3)$$

où ΔE_s est la résolution en énergie du dispositif de sélection utilisé. Les contraintes sur ce dispositif sont donc les suivantes. Pour ne pas étirer temporellement l'impulsion harmonique lors de la sélection et conserver une bonne résolution temporelle, il est nécessaire que la fenêtre en énergie sélectionnée soit plus grande que la largeur d'un pic harmonique, *i.e.* $\Delta E_s > \Delta E_n$. Cependant, la résolution en énergie doit être suffisante pour que les harmoniques voisines de l'harmonique souhaitée soient correctement éliminées, ce qui impose $\Delta E_s \ll 2 \times 1.57 = 3.14$ eV dans notre cas.

a- Sélection par un spectromètre à réseau

Le principal avantage de ce mode de sélection est de permettre de changer très facilement l'harmonique sélectionnée, par une simple rotation du réseau. Cependant, les seuls réseaux dont nous disposions donnaient une résolution spectrale meilleure que la largeur en énergie des pics harmoniques ($\Delta E_s < \Delta E_n$), et induisaient par conséquent un élargissement temporel important de l'impulsion sélectionnée. Ce dispositif a donc seulement été utilisé pour des expériences de préparation, non résolues en temps, dont les résultats sont présentés dans la sous-partie suivante.

Le réseau choisi comporte 700 traits/mm. Le nombre de traits N_t éclairés par le faisceau harmonique¹ est d'environ 35 000. Le réseau étant utilisé dans l'ordre 1, l'élargissement temporel induit est donné par $N_t \cdot \lambda / c$: il est typiquement de 3 à 4 ps autour de l'harmonique 25. La transmission de ce réseau est d'environ 1%. Ainsi, le nombre de photons correspondant à un harmonique donnée après sélection est de l'ordre de 10^6 par impulsion.

b- Selection par un miroir multicouche et un filtre aluminium

Le miroir multicouche est conçu pour présenter un pic de réflectivité autour d'une harmonique élevée du laser. Les harmoniques basses sont également fortement réfléchies par la première couche métallique de ce miroir, et sont éliminées

¹Ce nombre de traits était imposé par la géométrie de l'expérience, qui ne pouvait être modifiée puisque nous sommes parti d'un dispositif de génération d'harmoniques déjà existant.

grâce à un filtre en aluminium d'une épaisseur de 100 nm utilisé en transmission. Le miroir utilisé était sphérique, et focalisait l'impulsion harmonique sur une zone d'environ 300 μm de diamètre au niveau de l'échantillon. Avec ce montage expérimental, nous avons uniquement travaillé avec l'harmonique 25 du faisceau infrarouge (énergie de photon de $25 \times 1.57 = 39.25$ eV), qui réalise un bon compromis entre la sélectivité du multicouche (d'autant meilleure que l'harmonique est élevée), et le flux de photons générés dans le gaz. Environ 5% de cette harmonique sont transmis par l'ensemble miroir+filtre, ce qui correspond à un flux maximum sur l'échantillon de l'ordre de 5.10^6 photons par impulsion.

L'avantage de cette configuration est de présenter une meilleure transmission que le spectromètre à réseau. De plus, l'élargissement temporel induit, déterminé par le nombre de couches du miroir et la dispersion de vitesse de groupe dans le filtre aluminium, est extrêmement faible, de l'ordre de quelques femtosecondes. Cependant, on ne peut changer d'harmonique qu'en changeant de miroir, ce qui limite fortement l'accordabilité du montage. En outre, la résolution spectrale est très mauvaise (ΔE_s de l'ordre de l'énergie entre deux harmoniques), si bien que les flux d'harmoniques 23 et 27 après sélection sont de 10% à 15% de celui de l'harmonique 25, ce qui est assez élevé.

Le montage basé sur ce mode de sélection a été utilisé pour réaliser les expériences pompe-sonde : le faisceau laser est donc divisé en deux parties, l'une étant directement envoyée sur l'échantillon, l'autre servant à générer les harmoniques (Cf. figure 3.7).

3.3 Expériences préliminaires

Nous présentons ici brièvement quelques étapes intermédiaires qui nous ont été indispensables pour la mise au point de l'expérience résolue en temps. Ceci nous permettra de souligner les problèmes que posent l'application de la spectroscopie de photoémission aux isolants.

3.3.1 Spectroscopie de photoémission avec une lampe à décharge

Nous avons tout d'abord utilisé une lampe à décharge pour des mesures de spectres UPS de métaux, de façon à déterminer les conditions optimales de fonc-

tionnement de notre enceinte de spectroscopie. Nous avons ensuite cherché les conditions permettant la mesure de spectres UPS d'isolants avec cette source continue, afin de pouvoir obtenir des spectres de référence lors des expériences pompe-sonde.

L'application des techniques de photoémission aux isolants pose un problème spécifique : au fur et à mesure que des photoélectrons quittent le solide, une charge positive s'accumule à la surface de l'échantillon. Il apparaît ainsi un potentiel attractif pour les électrons au voisinage de la surface. La distribution de charge en surface est déterminée par le profil spatial du faisceau UV, et n'est donc pas homogène : ce potentiel attractif ne se traduit pas par un simple décalage du spectre de photoémission, mais par des distorsions qui peuvent être très fortes.

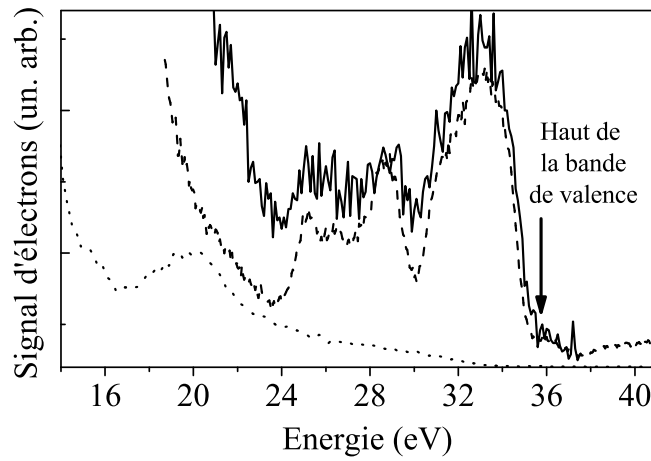


FIG. 3.8: Comparaison d'un spectre UPS He II de SiO_2 de référence (en tirets), avec des spectres obtenus sur notre installation sur un échantillon chauffé, avec (en trait plein) et sans (en pointillés) polarisation de l'échantillon. Les spectres ont été translatés pour permettre une comparaison directe.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour remédier à ce problème. La plus employée consiste à envoyer un flux d'électrons de faible énergie (typiquement inférieure au gap) sur l'échantillon de façon à compenser la charge positive induite par le départ des photoélectrons. Dans le cas de SiO_2 , il a également été montré que, pour des courants de photoémission pas trop élevés, porter l'échantillon à une température d'environ 300 à 400 °C permet d'obtenir une conductivité électrique suffisante pour éviter la charge de l'échantillon [6, 7].

Lors de ce travail de mise au point, nous avons utilisé en parallèle notre enceinte spectroscopie et l'enceinte du groupe Oxydes du CEA/DRECAM/SRSIM. Cette

dernière est en fonctionnement depuis plusieurs années et est par conséquent parfaitement optimisée. Ainsi, le spectre UPS de $\alpha - SiO_2$, obtenu avec l'enceinte du groupe Oxydes, en utilisant un canon délivrant des électrons de faibles énergies pour compenser la charge de l'échantillon, est représenté sur la figure 3.8 (en tirets). Il correspond bien à ceux que l'on peut trouver dans la littérature [8].

Ce spectre de référence est comparé à un spectre obtenu sur notre installation, pour un échantillon de $\alpha - SiO_2$ chauffé à 450 °C, sans canon à électron. On constate que le spectre est très fortement déformé par les effets de charge : le flux de photons produit par la lampe UV est donc trop fort pour être compensé par un simple chauffage.

Il est possible de réduire ces effets de charge en plaçant l'échantillon à un potentiel positif par rapport à l'ensemble de l'enceinte, tout en le laissant à environ 450 °C. En effet, lorsque aucune tension n'est appliquée, un important flux d'électrons de basse énergie quitte l'échantillon : il s'agit d'électrons secondaires, et d'électrons excités par la raie He I, dont l'intensité est toujours beaucoup plus grande que celle de la raie HeII. En appliquant une tension de quelques volts, une partie de ces électrons ne s'échappe plus du solide, et l'on réduit suffisamment le courant électrique sortant de l'échantillon pour qu'il puisse être compensé par le chauffage. Si cette méthode présente l'inconvénient de réduire le signal de photoélectrons, elle permet néanmoins d'obtenir un spectre UPS correct de SiO_2 (Cf. figure 3.8).

3.3.2 Spectroscopie de photoémission avec les harmoniques

La seconde partie du travail préparatoire consistait à générer des harmoniques d'ordres élevés d'un laser Ti-Sa, à sélectionner l'une de ces harmoniques, et à utiliser cette harmonique comme source d'excitation pour la mesure de spectres UPS. Dans un premier temps, nous avons utilisé le montage expérimental présenté sur la figure 3.6, où les harmoniques sont sélectionnées au moyen d'un spectromètre à réseau.

a- Sélection des harmoniques avec le spectromètre à réseau

Sur la figure 3.9 est présenté le spectre UPS d'un échantillon de $\alpha - SiO_2$ obtenu avec l'harmonique 23 du laser (36.1 eV), générée et sélectionnée avec le montage utilisant un réseau. Etant donné les faibles flux de photoélectrons obtenus (de

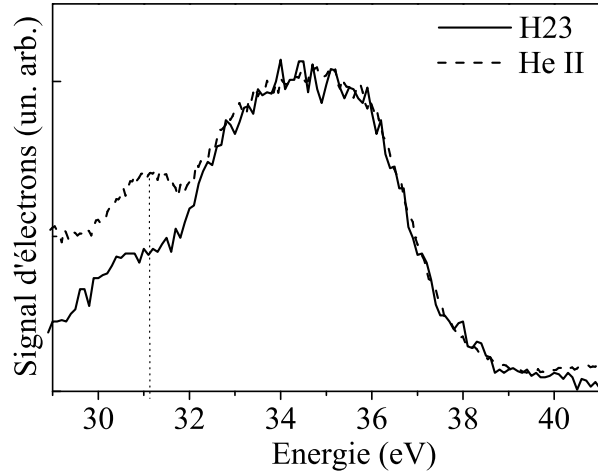


FIG. 3.9: Comparaison des spectres UPS de α - SiO_2 obtenus avec la raie HeII et avec l'harmonique 23 du laser sélectionnée par un réseau. Les spectres ont été traduits pour permettre une comparaison directe.

l'ordre de 10 électrons/s par channeltron), il a été suffisant de chauffer l'échantillon à environ 350 °C pour éviter la charge de l'échantillon. Ce spectre UPS est comparé à celui d'un autre échantillon de α - SiO_2 , obtenu avec la raie HeII. De nombreux facteurs pouvant expliquer l'écart à basse énergie (légère différence d'énergie entre HeII et l'harmonique 23, différence d'état de surface des deux échantillons), l'accord peut être considéré comme satisfaisant.

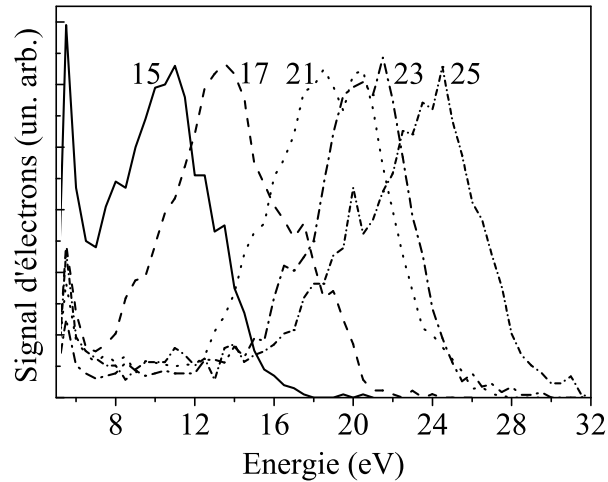


FIG. 3.10: Spectres UPS de SiO_2 réalisés avec les harmoniques 15 à 25 du laser (exceptée 19) sélectionnées avec un réseau.

Les spectres UPS de $\alpha - \text{SiO}_2$ obtenus avec différentes harmoniques du laser sont représentés sur la figure 3.10. Comme attendu, on observe un déplacement du spectre lorsque l'on passe de l'harmonique N à l'harmonique N+2.

b- Sélection des harmoniques avec un miroir multicouche

La figure 3.11 présente le spectre UPS du quartz obtenu avec le montage utilisant un miroir multicouche. L'échantillon était chauffé à environ 400 °C, toujours dans le but d'éviter l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon. Il y est comparé au spectre obtenu avec la raie He II. L'accord est qualitativement satisfaisant. On observe cependant une distorsion relativement forte du spectre du quartz dans la partie basse énergie, qu'il est tentant d'attribuer à une de charge résiduelle de l'échantillon. Cependant, comme nous allons le voir, seule la coupure du spectre à haute énergie, pour laquelle l'accord est excellent, est physiquement exploitable dans l'expérience pompe-sonde que nous avons réalisée. Ces différences à basse énergie, dont nous n'élucidons pas clairement l'origine, ne sont donc pas problématiques.

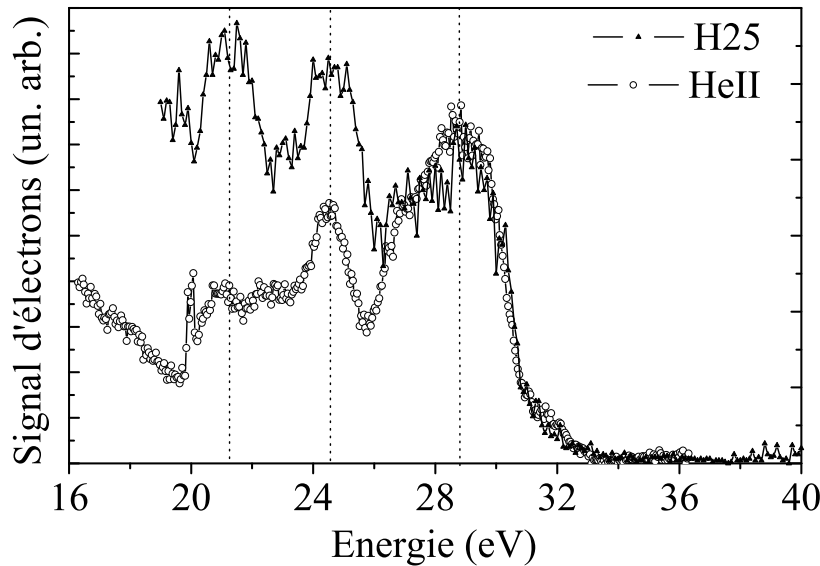


FIG. 3.11: Comparaison des spectres UPS de SiO_2 , obtenu avec l'harmonique 25 sélectionnée avec la combinaison multicouche+filtre, et avec la raie HeII. Les spectres ont été traduits pour permettre une comparaison directe.

3.4 Résultats expérimentaux

La figure 3.12 présente l'effet d'une impulsion sonde infrarouge intense sur le spectre UPS du quartz, sur un intervalle correspondant à la coupure du spectre à haute énergie, et pour différents délais entre les deux impulsions. Lorsque l'impulsion infrarouge arrive après l'impulsion harmonique (délais positifs), on observe un déplacement du spectre vers les hautes énergies. L'amplitude de ce déplacement dépend de l'intensité et du délai.

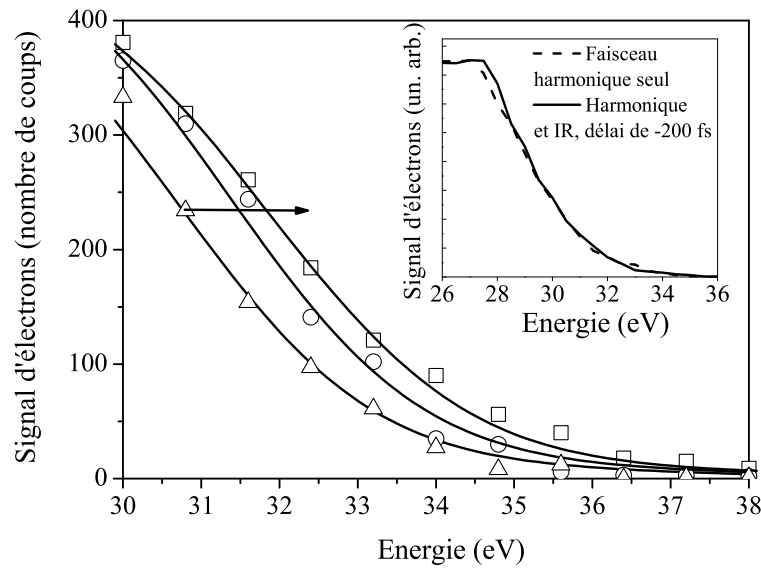


FIG. 3.12: Partie haute énergie du spectre UPS de SiO_2 , sans sonde IR (triangles), avec une sonde IR à délai nul (carrés), et avec un délai positif de 12 ps (ronds). Intensité de l'IR de l'ordre de $2 \text{ TW}/\text{cm}^2$. La flèche représente l'énergie d'un photon sonde. Les traits pleins correspondent aux résultats du modèle cinétique présenté plus loin. Encart : spectre UPS sans sonde, et avec une sonde arrivant 200 fs avant l'impulsion harmonique (délai négatif).

Quand les deux impulsions sont superposées temporellement, et avec l'intensité infrarouge de $2 \text{ TW}/\text{cm}^2$ utilisée pour les mesures présentées sur cette figure, ce déplacement est d'environ 1.2 eV, et est donc voisin de l'énergie du photon infrarouge ($\hbar\omega = 1.57 \text{ eV}$). Lorsque l'impulsion harmonique arrive après l'impulsion infrarouge, on observe un retour vers le spectre obtenu avec le faisceau harmonique seul en moins de 200 fs (encart). Pour les délais positifs, cette relaxation est beaucoup plus lente : elle se fait sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de picosecondes.

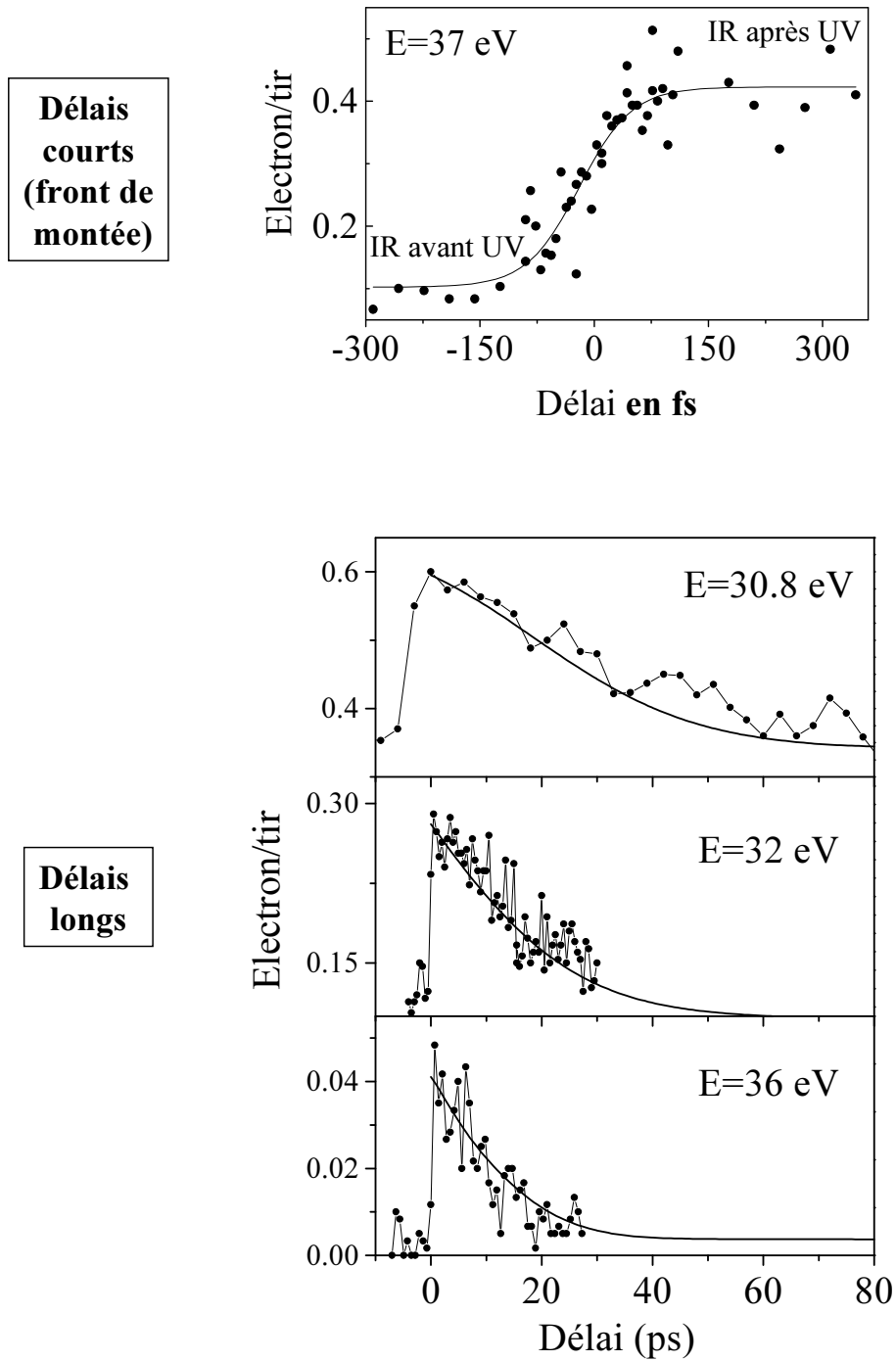


FIG. 3.13: Evolution du signal de photoémission en fonction du délai pompe-sonde, pour différentes énergies dans la coupure haute énergie du spectre UPS de SiO_2 . Les courbes en traits pleins sur les graphes du bas ont été obtenus en utilisant le modèle cinétique décrit plus loin. La courbe en trait plein sur le graphe du haut est un simple fit.

Etant donné l'intensité relativement faible du signal de photoémission obtenu, la stabilité des différents paramètres expérimentaux était insuffisante pour mesurer l'ensemble du spectre pour de nombreux délais. Pour étudier de façon plus précise l'effet du délai, nous avons donc effectué des mesures à énergie fixée, pour une douzaine d'énergies différentes entre 30 et 37 eV. Les résultats obtenus pour quatre de ces énergies sont donnés sur la figure 3.13.

Le graphe du haut présente l'évolution du signal de photoémission à 37 eV pour les délais courts : la disparition de l'effet pompe+sonde pour les délais négatifs se fait un temps de l'ordre du temps d'intercorrélacion entre les deux impulsions (≈ 85 fs), ce qui confirme la relaxation très rapide observée sur le spectre (encart de la figure 3.12). Cette courbe met en évidence la très bonne résolution temporelle obtenue dans cette expérience.

Les graphes du bas présentent l'évolution du signal pour les délais longs, à différentes énergies. Pour des délais suffisamment grands, le signal de photoémission mesuré est celui obtenu lorsque l'impulsion harmonique est seule. Côté délais négatifs, on retrouve le front de montée très raide mis en évidence par les mesures aux délais courts. Pour les délais positifs, la cinétique de disparition de l'effet pompe+sonde est d'autant plus lente que l'énergie sondée est basse, passant d'un temps caractéristique d'environ 10 ps à 36 eV à 60 ps à 30.8 eV.

Nous avons également mesuré le signal de photoémission à énergie donnée en fonction de l'intensité de la sonde, pour un délai nul et une intensité du faisceau harmonique fixée. La figure 3.14 présente un résultat typique, obtenu à 34 eV. Le signal augmente linéairement avec l'intensité infrarouge entre 1 et 2 TW/cm².

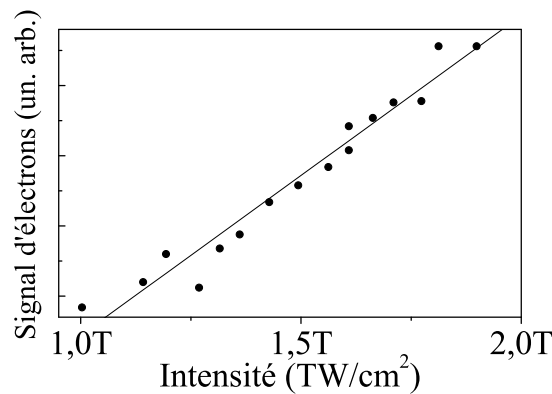
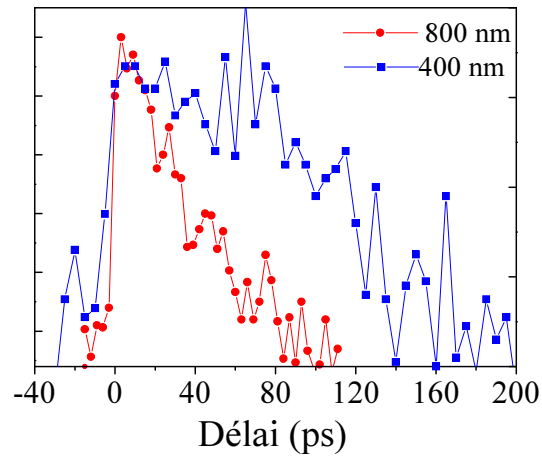
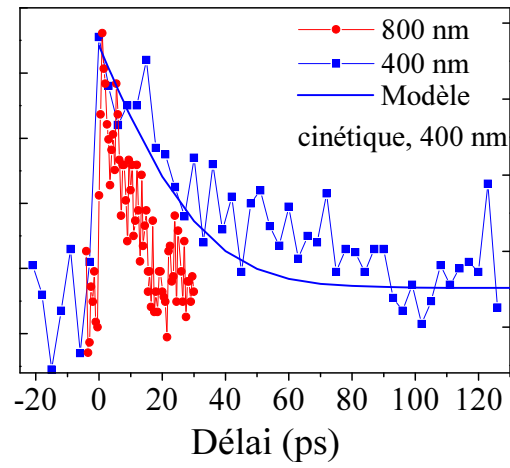


FIG. 3.14: Signal de photoélectrons à 34 eV en fonction de l'intensité de l'impulsion infrarouge, à intensité UV fixée et délai nul.

(a)
 $E=30.8$ eV
 dans les 2 cas



(b)
 $E=32$ eV
 dans les 2 cas



(c)
 $E=32.3$ eV
 à 400 nm
 $E=32.3-1.5$
 $= 30.8$ eV
 à 800 nm

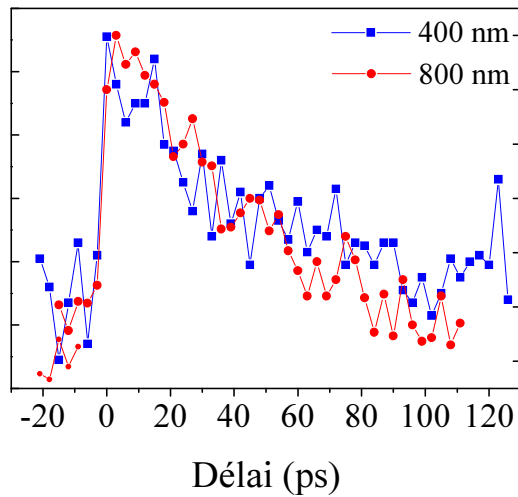


FIG. 3.15: Comparaison des cinétiques mesurées avec des sondes à 400 et 790 nm, pour des énergies identiques ((a) et (b)), et décalées de l'énergie d'un photon infrarouge (≈ 1.5 eV) (c). Le modèle cinétique reproduit bien le comportement observé (b).

Dans une seconde campagne de mesures, nous avons utilisé une sonde à 400 nm (harmonique 2 du laser), au lieu d'une sonde infrarouge (790 nm). Les cinétiques de relaxation ainsi obtenues à différentes énergies sont présentées sur la figure 3.15. Elles y sont comparées avec des cinétiques mesurées avec une sonde à 790 nm. On observe que la cinétique mesurée à une même énergie E est plus lente lorsqu'on utilise une sonde à 400 nm qu'avec une sonde à 790 nm (graphes (a) et (b)). En revanche, la cinétique mesurée avec la sonde à 790 nm à une énergie E est identique à celle mesurée avec une sonde à 400 nm à l'énergie $E + \hbar\omega$, avec $\hbar\omega = 1.57\text{eV}$, énergie du photon infrarouge (graphe (c)).

Nous avons uniquement observé les effets de l'impulsion sonde dans la partie haute énergie du spectre UPS. Ils se produisent probablement aussi à plus basse énergie. Aucune mesure ne peut cependant y être effectuée : du fait de son intensité élevée, l'impulsion sonde induit un signal intense de photoélectrons, qui s'étend jusqu'à environ 25 eV (Cf. figure 3.16), et sature les channeltrons. Nous avons toujours utilisé des intensités de sonde telles que ce signal soit nul au delà de 30 eV, *i.e.* dans l'intervalle où nous avons étudié les effets pompe-sonde.

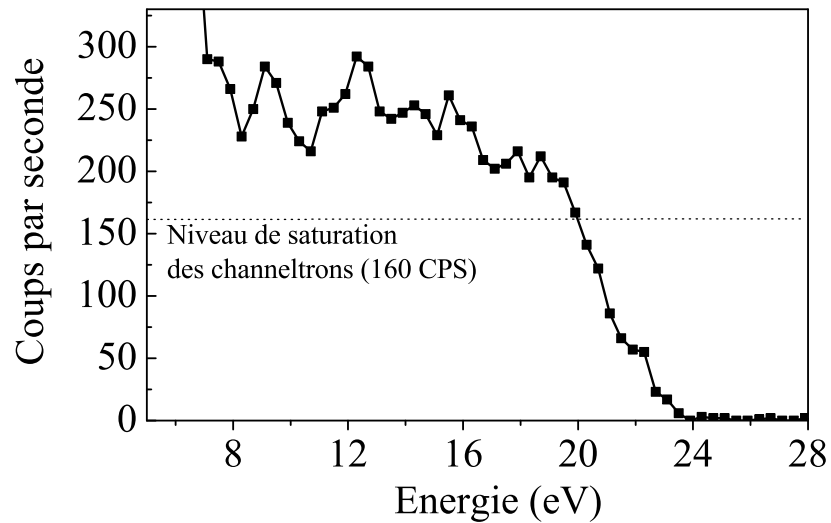


FIG. 3.16: Spectre de photoémission, uniquement dû à l'impulsion infrarouge utilisée comme sonde, pour une intensité de l'ordre de 1.4 TW/cm^2 . La saturation du spectromètre se produit lorsque chaque channeltron reçoit 1 électron par tir laser (soit : $8\text{ channeltrons} \times 20\text{ Hz} = 160\text{ coups par seconde}$).

3.5 Discussion des résultats

Tous les effets pompe-sonde présentés au paragraphe précédent peuvent s'expliquer par l'absorption successive d'un photon UV et d'un photon infrarouge par les électrons de valence.

Si la probabilité d'absorption d'un photon sonde par des électrons de conduction de quelques dizaines d'eV était de 1, le décalage du spectre à délai nul serait égal à l'énergie $\hbar\omega$ de ce photon. Le décalage observé expérimentalement n'est que très légèrement inférieure à $\hbar\omega$: aux intensités élevées utilisées, la probabilité d'absorption est donc proche de 1. Cette absorption se fait vraisemblablement par collision électron-photon-phonon, mais les données expérimentales ne permettent pas de conclure avec certitude sur ce point. Pour des intensité supérieures à 2 TW/cm², nous avons observé un déplacement du spectre supérieur à $\hbar\omega$, qui s'accompagne alors d'une légère distorsion. Cet effet peut qualitativement s'expliquer par l'apparition d'une absorption à deux photons infrarouges ou plus, avec une probabilité plus faible. La dépendance linéaire du signal avec l'intensité de la sonde montre que ces effets à plusieurs photons sonde sont faibles pour des intensités infrarouges comprises entre 1 et 2 TW/cm².

La disparition de tout effet en un temps de l'ordre de la durée des impulsions pour les délais négatifs s'explique naturellement par le fait que les électrons excités par la pompe n'ont pas la possibilité d'absorber de photon supplémentaire lorsque la sonde arrive la première. Comme nous l'avons vu en début de chapitre, les cinétiques obtenues pour les délais positifs doivent permettre d'obtenir des informations sur la relaxation d'électrons de conduction énergétiques. Afin d'extraire de ces mesures les paramètres caractéristiques de la relaxation, nous allons utiliser un modèle cinétique simple, qui sera présenté au paragraphe suivant. Ce modèle permettra notamment d'expliquer pourquoi la cinétique du signal pompe+sonde est d'autant plus lente que l'énergie des électrons est basse.

Ce mécanisme à deux photons permet également de comprendre qualitativement les différences entre les cinétiques mesurées avec des sondes à 400 et 790 nm. Lorsqu'on mesure l'évolution avec le délai du signal de photoémission à une énergie E , on sonde l'évolution temporelle de la population d'électrons à l'énergie $E - \hbar\omega$ avec la sonde à 790 nm, et à l'énergie $E - 2\hbar\omega$ avec la sonde 400 nm (Cf. figure 3.17, dessin du haut). La cinétique de relaxation étant d'autant plus lente que l'énergie est basse, il est donc normal d'obtenir une cinétique plus lente avec la sonde à 400 nm. Pour sonder la population d'électrons à la même énergie, et ainsi

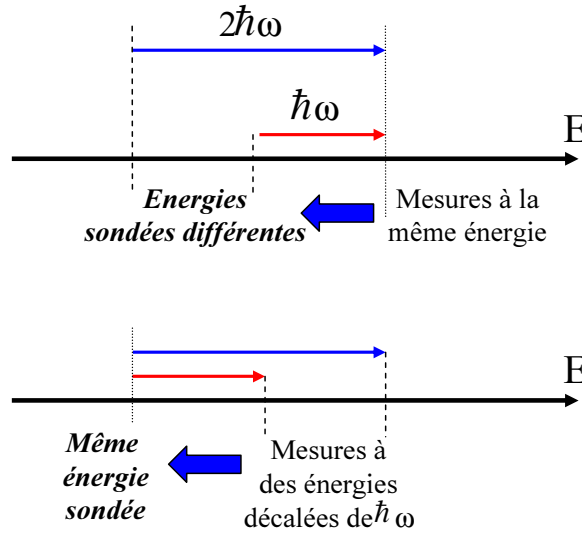


FIG. 3.17: Origine des différences entre les cinétiques mesurées avec des sondes à 790 et 400 nm.

obtenir les mêmes cinétiques, il faut effectuer la mesure à l'énergie $E + \hbar\omega$ avec la sonde à 400 nm (Cf. figure 3.17, dessin du bas).

3.6 Modèle cinétique

3.6.1 Situation en l'absence de sonde

Considérons tout d'abord le cas où seule l'impulsion harmonique excite le solide. A l'instant $t=0$, elle injecte une population d'électrons dans la bande de conduction. Nous nous intéressons ici à la distribution en énergie de ces électrons dans le solide, entre $E_0=30$ et $E_1=37$ eV. Soient $f(E, t)$ cette distribution, et $N(t) = \int_{E_0}^{E_1} f(E, t) dE$ la population d'électrons dans cet intervalle, au temps t après l'excitation du solide. $f(E, 0)$ est déterminée par la structure de bande du solide (Cf. paragraphe 3.1.2). $f(E, t)$ et $N(t)$ évoluent ensuite dans le temps sous l'effet de différents processus.

Tout d'abord, l'émission et l'absorption de phonons par ces électrons font évoluer la forme de la fonction $f(E, t)$, et, l'émission étant plus probable que l'absorption, résultent en une perte d'énergie moyenne des électrons. Par ailleurs, l'amplitude moyenne de $f(E, t)$, et par conséquent la population $N(t)$, décroissent dans le

temps. Cette décroissance est notamment due aux collisions fortement inélastiques que subissent ces électrons, qui induisent des pertes d'énergies supérieures à la largeur de l'intervalle en énergie auquel nous nous intéressons : il s'agit par exemple des collisions avec les électrons de valence, c'est-à-dire de l'ionisation par impact. Elle est également due au fait que les électrons, excités au voisinage de la surface, ont à tout instant une probabilité de sortir du solide, donnant ainsi un signal de photoémission, et peuvent également diffuser vers l'intérieur du solide. Nous négligeons dans ce modèle l'effet des collisions entre électrons de conduction sur l'évolution $f(E, t)$: en effet, à partir de la profondeur de pénétration du rayonnement UV dans SiO_2 ($\approx 100 \text{ nm}$), du diamètre du faisceau, et du nombre de photons par impulsion harmonique, on peut estimer la densité d'électrons excités par cette impulsion à moins de 10^{15} cm^{-3} .

Pour modéliser l'évolution temporelle de $f(E, t)$, l'approche la plus simple est d'utiliser l'équation de Fokker-Planck [9] :

$$\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} = W(E) \cdot \frac{\partial f(E, t)}{\partial E} - A(E) \cdot f(E, t) \quad (3.4)$$

- $W(E)$ est le taux de perte d'énergie dû à l'émission de phonons, en eV/s. Le terme correspondant à W dans l'équation (3.4) a la même forme que les termes convectifs dans une équation de transport de matière ($\partial \rho / \partial t = v_x \cdot \partial \rho / \partial x$), et décrit donc un "mouvement" de $f(E, t)$ vers les basses énergies.
- $A(E)$ est le taux de perte de population, en s^{-1} . Ce terme rend compte de tous les mécanismes de perte de population évoqués ci-dessus.

Si nous supposons que la probabilité de sortir du solide est indépendante de l'énergie et du temps, le signal de photoémission mesuré à l'énergie E est alors proportionnel à :

$$S(E) = \int_0^\infty f(E, t) dt. \quad (3.5)$$

Sur la figure 3.18 (a), nous avons représenté la distribution $f(E, t)$ calculée numériquement à partir de l'équation (3.4) pour différents temps, dans le cas où A et W sont indépendants de l'énergie. On observe un décalage progressif de $f(E, t)$ vers les basses énergies, dû au terme en W , et une perte de population due au terme en A . En (b) sont comparés $f(E, 0)$ et le spectre de photoémission $S(E)$, ce dernier étant déduit des résultats de la figure (a) par l'intégration (3.5). Le décalage de $S(E)$ vers les basses énergies par rapport à $f(E, 0)$ est dû au fait que

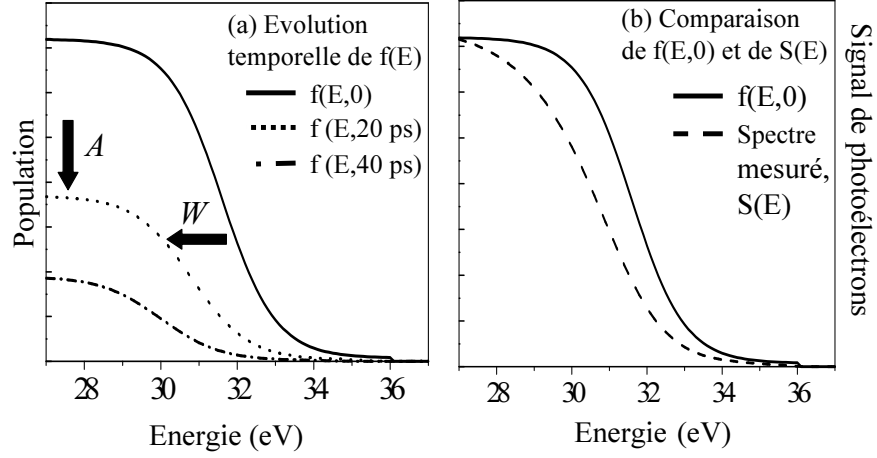


FIG. 3.18: (a) Evolution temporelle de $f(E,t)$ pour $A=1/40 \text{ ps}^{-1}$ et $W=55 \text{ meV/ps}$ (valeurs déduites de l'expérience, Cf. suite du paragraphe). Cette évolution temporelle aboutit à un écart entre $f(E,0)$ et le spectre de photoémission $S(E)$, (b). $f(E,0)$ et $S(E)$ ont été superposés en $E=27 \text{ eV}$ pour permettre une comparaison directe.

les électrons peuvent perdre de l'énergie entre le moment où ils sont injectés en bande de conduction ($t=0$), et leur éventuelle sortie du solide. L'ordre de grandeur de ce décalage est donné par l'énergie W/A perdue par les électrons pendant leur temps de vie $1/A$.

3.6.2 Situation en présence d'une sonde

A présent, supposons que l'impulsion harmonique soit suivie avec un délai τ d'une impulsion infrarouge/visible intense de fréquence ω . Les électrons excités par la pompe et encore présents dans le solide lors de l'arrivée de cette seconde impulsion peuvent absorber (probabilité α_+) ou émettre (probabilité α_-) des photons d'énergie $\hbar\omega$. La durée $\Delta t \approx 60 \text{ fs}$ de cette impulsion est petite devant l'échelle de temps caractéristique de l'évolution de $f(E,t)$, qui est de l'ordre de la dizaine de ps d'après nos résultats expérimentaux. Dans ces conditions, on peut considérer que l'absorption d'un photon sonde se traduit par une translation *instantanée* de $+\hbar\omega$ d'une fraction α_+ de $f(E,\tau)$, et l'émission par une translation de $-\hbar\omega$ d'une fraction α_- de $f(E,\tau)$. Ces deux processus sont donc décrits par l'équation suivante :

$$f(E, \tau + \Delta t) = (1 - \alpha_+ - \alpha_-) \cdot f(E, \tau) + \alpha_+ \cdot f(E - \hbar\omega, \tau) + \alpha_- \cdot f(E + \hbar\omega, \tau) \quad (3.6)$$

$f(E, t)$ continue ensuite à évoluer selon l'équation (3.4). Le spectre de photoémission dépend à présent du délai entre les deux impulsions, et est proportionnel à $S(E, \tau) = \int_0^\infty f(E, t) dt$.

Pour reproduire la forme du spectre $S(E, 0)$ mesuré à délai nul, il est nécessaire d'utiliser une probabilité d'absorption α_+ proche de 1, et une probabilité d'émission $\alpha_- \ll 1$. Pour simplifier, nous avons donc supposé $\alpha_- = 0$. Le spectre $S(E, 0)$ de la figure 3.12 a été obtenu avec $\alpha_+ = 0.7$.

La seconde observation expérimentale que doit reproduire ce modèle est la variation de cinétique du signal pompe+sonde avec l'énergie. Pour cela, une possibilité consiste à poser $W \approx 0$, et à utiliser un paramètre $A(E)$ dépendant de l'énergie. Les résultats expérimentaux impliquent dans ce cas une variation de $A(E)$ d'un facteur presque 10 sur un intervalle de 7 eV, ce qui est physiquement peu vraisemblable. Nous avons donc opté pour une autre hypothèse simplificatrice, qui consiste à supposer A et W indépendants de l'énergie.

Sur la figure 3.19 (a), nous avons représenté l'effet de l'impulsion sonde sur $f(E, \tau)$ lorsque $\alpha_+ = 1$ et $\alpha_- = 0$, pour $\tau = 20$ ps, et pour des paramètres A et W indépendants de l'énergie. On observe alors une translation de $f(E, \tau)$ de l'énergie du photon sonde. La figure (b) présente l'effet qu'induit cette absorption au délai $\tau = 20$ ps sur le spectre de photoémission. Le décalage entre $S(E, 20$ ps) et le spectre obtenu avec le faisceau harmonique seul $S(E)$ est de l'ordre de 1.3 eV, alors qu'il est de $\hbar\omega$ à délai nul. Il y a deux raisons à cela :

1. Bien que tous les électrons encore présents à $t=20$ ps aient absorbé un photon sonde, ils représentent seulement une fraction de l'ordre de $1 - A\tau$ de la population initialement excitée par la pompe.
2. Ces électrons ont perdu une énergie de l'ordre de $W\tau$ entre l'arrivée de la pompe et celle de la sonde.

L'évolution du spectre de photoémission $S(E, \tau)$ avec τ est donc déterminée à la fois par A et W .

Si $W = 0$, $S(E, \tau)$ varie exponentiellement avec τ , avec un temps caractéristique $1/A$ indépendant de l'énergie. Pour mieux cerner l'effet du terme en W , supposons que la distribution $f(E, 0)$ soit rigoureusement nulle au delà d'une énergie E_{\max}^0 . Du fait de la perte d'énergie induite par W , l'énergie maximale des électrons au temps τ est donnée par $E_{\max}(\tau) \approx E_{\max}^0 - W\tau$. Ainsi, une sonde arrivant avec un délai τ n'a plus aucun effet sur le signal de photoémission pour des énergies E supérieures à $E_{\max}(\tau) + \hbar\omega$. Puisque $E_{\max}(\tau)$ décroît avec τ , la disparition du

signal pompe+sonde prend d'autant plus de temps que E est faible : ainsi, en décrivant la relaxation des électrons avec des paramètres A et W indépendants de l'énergie, on peut tout de même expliquer la variation de cinétique du signal pompe+sonde avec l'énergie, grâce à la perte d'énergie induite par W .

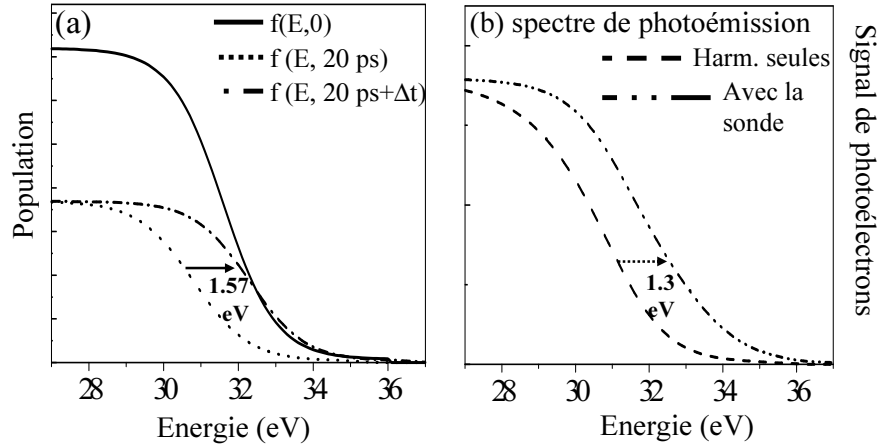


FIG. 3.19: (a) Effet d'une sonde arrivant avec un délai $\tau = 20 \text{ ps}$ sur la distribution en énergie $f(E, 20 \text{ ps})$, lorsque $\alpha_+ = 1$ et $\alpha_- = 0$. (b) effet induit par cette absorption au temps τ sur le spectre de photoémission.

Nous avons utilisé ce modèle fondé sur les équations (3.4), (3.5) et (3.6) pour extraire des données expérimentales les valeurs de A et W . Ceci passe par le calcul numérique de $f(E, t)$, ce qui nécessite de connaître les conditions initiales, c'est-à-dire $f(E, 0)$. Cette distribution n'est pas connue expérimentalement, puisque nous disposons seulement du spectre $S(E)$ (spectre sans sonde) et des données $S(E, \tau)$. A et W sont par conséquent obtenus par une procédure itérative. Partant d'une fonction $f(E, 0)$ choisie de façon arbitraire, on détermine les valeurs de A et W donnant le meilleur accord avec les cinétiques mesurées $S(E, \tau)$. Etant donné ces deux valeurs, on détermine une nouvelle fonction $f(E, 0)$, permettant d'obtenir le meilleur accord avec le spectre $S(E)$. A partir de cette fonction, on détermine deux nouvelles valeurs de A et W , et ainsi de suite. Les courbes pleines des figures 3.12 et 3.13 présentent les résultats de cette opération, qui a fourni les valeurs $A=1/40 \text{ ps}^{-1}$ et $W=55 \text{ meV/ps}$.

Les cinétiques mesurées avec une sonde à 400 nm sont également bien reproduites par ce jeu de paramètre. Pour les raisons que nous avons qualitativement présentées au paragraphe 3.5, ce modèle reproduit notamment le fait que la cinétique de relaxation mesurée à une énergie donnée est différente selon que l'on utilise une sonde à 400 ou 790 nm (Cf. courbe en trait plein de la figure 3.15).

3.7 Analyse et Conséquences physiques

3.7.1 Taux d'ionisation par impact

Comme nous l'avons vu, le facteur A évalué précédemment inclue tous les mécanismes possibles de perte de population, en particulier l'ionisation par impact : par conséquent, le taux d'ionisation par impact $W_{imp}(E)$ pour des électrons d'environ 30 eV par rapport au bas de la bande de conduction est d'au plus un événement toutes les 40 ps.

Les taux d'ionisation par impact au voisinage du seuil sont mal connus dans les isolants. Dans SiO_2 , ces taux ont été évalués expérimentalement à partir de la mesure du signal de photoémission correspondant au pic $Si2p$ d'un substrat de silicium, en fonction de l'épaisseur d'une mince couche ($<15 \text{ \AA}$) de SiO_2 déposée sur ce substrat (technique de la "surcouche", décrite en début de chapitre) [10, 11]. Pour des électrons d'environ 20 eV par rapport au bas de la bande de conduction, ces mesures ont donné un taux de l'ordre de 2 fs^{-1} , qui est donc très largement supérieure à celui nous avons obtenu. Cependant, le film mince de SiO_2 déposé sur le substrat de Si est amorphe, et comporte *a priori* une très grande densité de défauts : ces caractéristiques structurales très différentes de celles du quartz pourraient résulter en des taux de collision fortement inélastique beaucoup plus élevés.

Examinons à présent valeur de $W_{imp}(E)$ d'un point de vue théorique. Supposons pour cela que la formule de Keldysh pour l'ionisation par impact, présentée au chapitre 1, soit applicable pour SiO_2 dans l'intervalle d'énergie où nos mesures ont été effectuées. Cette formule est la suivante :

$$\begin{aligned}
 W_{imp}(E) &= W_0 \cdot \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 \frac{m_c^*}{m} \frac{I_c^2 \cdot I_v^2}{(1 + 2\mu)^{3/2}} \left(\frac{E - E_T}{E_g}\right)^2 \\
 W_0 &= \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{m}{\hbar^3} = 4.14 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \\
 E_T &= \frac{1 + 2\mu}{1 + \mu} \cdot E_g \\
 \mu &= \frac{m_c^*}{m_v^*}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

E_g est la bande interdite, E_T est le seuil d'ionisation par impact, et I_c et I_v sont respectivement les valeurs au niveau du seuil E_T des intégrales de recouvrement

suivantes :

$$I(1c, 1'c) = \int_{maille} u_{1'c}^*(\vec{r}) \cdot u_{1c}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (3.8)$$

$$I(2v, 2'c) = \int_{maille} u_{2'c}^*(\vec{r}) \cdot u_{2v}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (3.9)$$

On remarque que $E_T < 2E_g$, c'est-à-dire pour SiO_2 $E_T < 18$ eV. Pour $E \approx 30$ eV, $(E - E_T)^2/E_g^2$ est donc au minimum de l'ordre de 1. Sachant que $(\varepsilon_0/\varepsilon)^2 \approx 0.25$, et que $m_c^*/[m(1 + 2\mu)^{3/2}] \approx 1$, la valeur de $W_{imp}(E)$ obtenue dans notre expérience implique que le préfacteur $I_c^2 \cdot I_v^2$ doit être au plus de l'ordre de 10^{-6} . Une valeur aussi faible de ce produit d'intégrales de recouvrement est relativement surprenante [12], mais seul un calcul numérique des fonctions d'onde électroniques de SiO_2 pourraient permettre de déterminer si cette estimation est raisonnable ou non.

Cependant, pour établir la formule de Keldysh, les bandes de conduction et de valence sont supposées paraboliques et isotropes sur un intervalle d'énergie de largeur E_T à partir de leur extremum. Rappelons que ces hypothèses sont nécessaires pour effectuer analytiquement la sommation sur l'ensemble des états initiaux et finaux décrivant une collision entre un électron de conduction dans un état donné et un électron de valence dans un état quelconque. E_T est au minimum égal à E_g , c'est-à-dire supérieur à 9 eV dans SiO_2 : il est clair que l'approximation de bande parabolique n'est pas vérifiée sur un intervalle d'énergie aussi large. La validité de la formule de Keldysh est donc incertaine dans ce solide, ainsi que dans tout isolant. Un calcul numérique de la somme sur tous les états initiaux et finaux, prenant en compte la structure de bande de façon plus précise, serait donc souhaitable pour évaluer $W_{imp}(E)$ et effectuer une comparaison avec notre mesure.

3.7.2 Taux de perte d'énergie

Les taux de collision électron-phonon calculés à partir des hamiltoniens de Fröhlich et du potentiel de déformation, en supposant une structure de bande parabolique et sphérique, et en utilisant les paramètres proposés dans les références [11, 13], donnent un taux de perte d'énergie de l'ordre de plusieurs eV par picoseconde pour un électron de conduction de 30 eV (Cf. chapitre 1, figure 1.6, page 20). Le taux de perte d'énergie que nous avons mesuré est donc plus faible que cette estimation théorique de plus d'un ordre de grandeur. Il correspond

à l'émission d'environ un phonon optique toutes les picosecondes. Il est difficile de dire si un tel écart entre théorie et expérience peut être dû à l'utilisation de modèles phénoménologiques pour calculer les taux de collision électron-phonon, ou au fait que la structure de bande de SiO_2 est mal prise en compte. Un calcul numérique *ab initio* des taux de collision électron-phonon serait également nécessaire afin de répondre à ces questions.

3.7.3 Conséquences pour le claquage optique en régime femto- et picoseconde.

Bien que cette expérience de photoémission ait seulement fourni des informations sur un intervalle d'énergie de l'ordre de 7 eV, la valeur supérieure obtenue pour le taux d'ionisation par impact suggère que ce processus de relaxation est relativement peu efficace dans SiO_2 . Cette valeur est nettement plus faible que celles généralement admises dans les modèles de claquage optique par avalanche, qui sont plutôt de l'ordre de quelques fs^{-1} (Cf. chapitre 2, modèle de Stuart *et al*).

Examinons les conséquences de ce résultat pour le mécanisme d'avalanche électronique. Nous considérons donc un diélectrique excité par un champ laser intense. Soit $f(E, t)$ la distribution en énergie des électrons de conduction dans ce champ. Le taux d'injection par avalanche $(dN/dt)_{av}$ est donné par la probabilité totale qu'ont ces électrons de faire une ionisation par impact par unité de temps. Si nous choisissons de normaliser $f(E, t)$ à 1 ($\int f(E, t).dE = 1$), nous avons donc :

$$(dN/dt)_{av} = \left[\int f(E, t).W_{imp}(E).dE \right] \cdot N(t) \quad (3.10)$$

Supposons que $W_{imp}(E)$ soit inférieur à environ $0.1 ps^{-1}$, non seulement sur l'intervalle d'énergie étudié ici (rappelons que $A=0.025 ps^{-1}$), mais aussi sur tout l'intervalle où $f(E, t) \neq 0$. Sachant que $N(t) \leq N$, où N est la densité d'excitation totale en fin d'impulsion, la relation (3.10) permet alors d'aboutir à l'inégalité suivante après une intégration sur la durée τ de l'impulsion :

$$\frac{N_{av}}{N} \leq 0.1\tau \quad (3.11)$$

où N_{av} est le nombre total d'électrons injectés par ionisation par impact, et τ est exprimé en picosecondes. Ainsi, du fait de la faible valeur du taux d'ionisation par impact, N_{av} représente au plus 10% de la densité d'excitation totale pour une impulsion de 1 ps, et au plus 1% pour une impulsion de 100 fs. Il est clair

qu'une véritable avalanche ne pourra éventuellement commencer à se développer que lorsque $\tau \gg 10$ ps. L'évaluation du taux d'ionisation par impact $W_{imp}(E)$ obtenue ici permet donc de suggérer une explication aux résultats du chapitre 2 en terme de processus élémentaires dans la bande de conduction.

3.7.4 Lien avec la spectroscopie UPS

Du fait de la très bonne sensibilité de surface de la technique de photoémission, bien établie pour tous les types de solide, on sait que la profondeur d'échappement $\lambda(E)$ d'un électron de 30 eV dans SiO_2 est inférieure à environ 100 Å (Cf. paragraphe 3.1.2, page 103). Comme nous l'avons souligné en début de chapitre, on considère généralement que cette faible valeur de $\lambda(E)$ est due à de forts taux de collisions fortement inélastiques des électrons dans les solides, c'est-à-dire que $\lambda(E) \approx \lambda_i$, où λ_i est le libre parcours moyen d'un électron pour les collisions fortement inélastiques. Nos mesures suggèrent au contraire une forte différence entre ces deux échelles de longueur : en effet, en un temps de $1/A=40$ ps, un électron de 30 eV parcourt une distance λ_i d'environ 130 μm .

Cette différence entre $\lambda(E)$ et λ_i peut s'expliquer en supposant que les électrons se dirigent vers la surface en suivant une marche aléatoire (mouvement diffusif), liée à de fréquentes collisions élastiques (ou quasi-élastiques) qui changent la direction de son vecteur vitesse [14]. Ce mouvement diffusif pourrait notamment être dû à l'interaction avec les phonons acoustiques, qui implique de forts changements de vecteur d'onde (Cf. chapitre 1). Cette interprétation pose cependant un problème du point de vue quantitatif. En effet, on a dans ce cas $\lambda(E) \approx \lambda_i/\sqrt{N}$, où N est le nombre de collisions qu'a subi l'électron en 40 ps [15]. On obtient $N \approx 1.7 \cdot 10^8$, d'où un taux de collision de l'ordre de $4 \cdot 10^{18} s^{-1}$. Cette valeur est notablement plus élevée que les taux de collision électron-phonon acoustique attendus dans SiO_2 pour des électrons de cette énergie [13, 16], et est peu plausible physiquement. De plus, bien que les phonons acoustiques aient une énergie plus faible que les phonons optiques, un tel taux de collision entraînerait un très fort taux de perte d'énergie, en contradiction avec nos mesures. Le mécanisme permettant de réconcilier les faibles taux de collisions fortement inélastiques obtenus ici et les faibles profondeurs d'échappement des photoélectrons n'est donc pas clairement identifié.

Examinons néanmoins une autre conséquence des taux mesurés pour la spectroscopie UPS. Nous avons vu que les pertes d'énergie que peuvent subir les électrons avant de sortir du solide résultent en une distorsion du spectre de photoémission

$S(E)$ par rapport à la distribution en énergie $f(E, 0)$, qui porte l'information sur la structure électronique du solide. A partir des équations (3.4) et (3.5) du modèle cinétique, il est facile de montrer que ces deux fonctions sont liées par :

$$S(E) = \int f(E, t) \cdot dt = f(E, 0) \otimes L(E) \quad (3.12)$$

avec : $L(E) = TF^{-1}\left(\frac{1}{A + iW \cdot x}\right)$

En supposant que les taux A et W que nous avons mesurés sont valables sur l'ensemble du spectre UPS $S(E)$ de SiO_2 , on peut utiliser ce spectre, connu expérimentalement, et la relation (3.12) pour calculer la distribution initiale en énergie $f(E, 0)$ résultant de l'excitation par un faisceau UV d'environ 40 eV. Cette distribution est représentée sur la figure 3.20, où elle est comparée à $S(E)$. La fonction $L(E)$ correspondante est représentée en encart. La largeur de cette fonction est de l'ordre de $W/A = 2.2$ eV, ce qui est assez nettement supérieur aux valeurs généralement admises en spectroscopie UPS, qui sont de l'ordre de quelques centaines de meV (Cf. paragraphe 3.1.2, page 102).

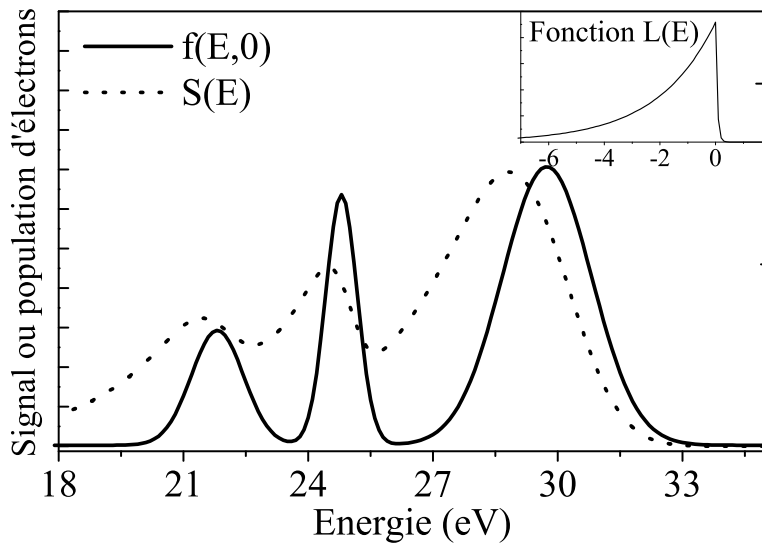


FIG. 3.20: Comparaison du spectre de photoémission $S(E)$ mesuré dans l'UV sur SiO_2 , et de la distribution initiale en énergie $f(E, 0)$ des électrons excités par le rayonnement, pour les valeurs de A et W déduites de notre expérience. $S(E)$ se déduit de $f(E, 0)$ par un produit de convolution avec la fonction $L(E)$ représentée en encart.

3.8 Effets de charge d'espace

L'analyse du paragraphe précédent nous a montré que les ordres de grandeur des taux de collision fournis par cette expérience de photoémission résolue en temps sont relativement surprenants : ceci nous a amené chercher d'autres mécanismes physiques susceptibles d'expliquer les effets observés. Nous présentons ici une interprétation alternative en terme de charge d'espace, ainsi que les arguments qui nous ont amené à rejeter cette interprétation.

Lorsque la pompe UV et la sonde IR excitent le solide, deux paquets d'électrons se dirigent de la surface du solide vers le spectromètre (Cf. figure 3.21) : il s'agit d'une part des photoélectrons excités par l'impulsion UV par absorption à un photon depuis la bande de valence (paquet UV, dont le spectre correspond à la courbe bleue de la figure 3.1, page 98), et d'autre part des photoélectrons excités par l'impulsion infrarouge intense, par absorption multiphotonique depuis la bande de valence (paquet IR, dont le spectre correspond à la courbe rouge de la figure 3.1).

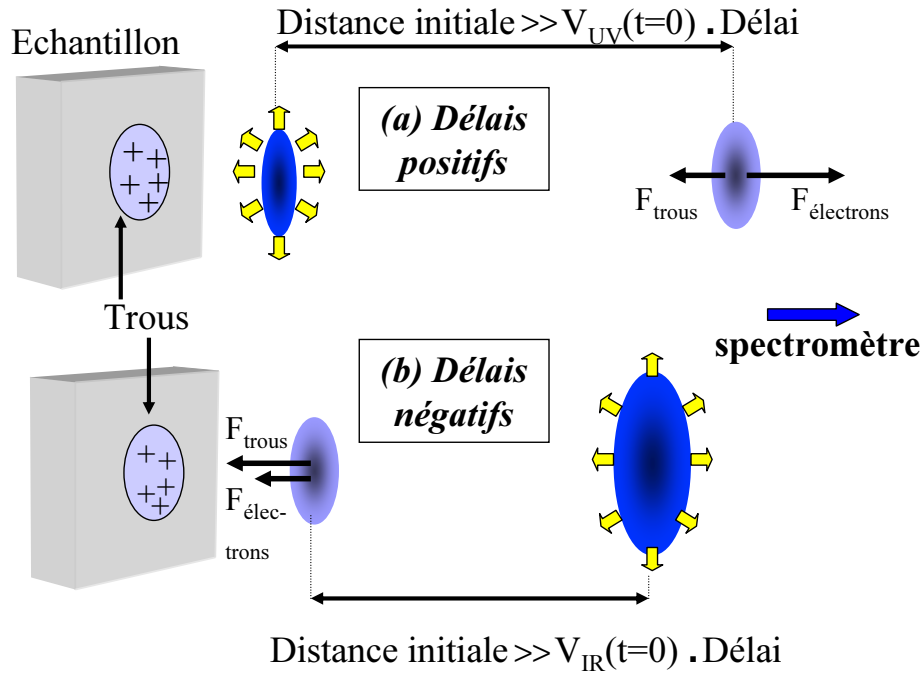


FIG. 3.21: Schéma des paquets d'électrons et des trous créés par la pompe harmonique (en bleu) et la sonde visible (en rouge), et des forces F_{trous} et $F_{électrons}$ exercées sur le paquet UV pour les délais positifs (a) et négatifs (b).

Si l'impulsion IR arrive après l'impulsion UV, le paquet d'électrons IR va accélérer (dans le référentiel du spectromètre) le paquet UV par répulsion coulombienne, ce qui se traduit par un déplacement du spectre de photoémission UV vers les plus hautes énergies. Ce déplacement doit dépendre du délai, puisque ce dernier détermine la distance séparant les deux paquets lorsqu'ils commencent à interagir. Cet effet de répulsion coulombienne pourrait donc *a priori* expliquer les observations expérimentales précédemment décrites. Cependant, le départ des électrons IR génère une distribution de charge positive à la surface du solide, de charge exactement opposée à celle du paquet IR. La présence de ces trous devrait avoir deux effets : atténuer le déplacement vers les hautes énergies induit par les électrons IR pour les délais positifs, et induire un déplacement vers les basses énergies du même ordre de grandeur pour les délais négatifs. Or, expérimentalement, aucun effet de la sonde n'est observé pour les délais négatifs.

Afin de déterminer si ces interactions électrostatiques peuvent ou non expliquer nos résultats expérimentaux, nous avons calculé numériquement les effets qu'elles induisent sur le spectre des photoélectrons UV en fonction du délai, en utilisant un modèle simple. Ce modèle a déjà été utilisé [17] pour simuler l'explosion coulombienne d'un unique paquet d'électrons, plongé dans le champ électrostatique d'extraction d'un spectromètre à temps de vol. Il avait alors permis d'expliquer l'observation d'électrons d'une centaine d'eV dans les spectres de photoémission de métaux excités par des lasers picosecondes visibles, et l'influence du champ d'extraction sur ces spectres. Il s'agissait ici d'adapter ce modèle au cas de deux paquets en interaction, et d'ajouter l'effet des trous.

3.8.1 Principe des simulations

Ces simulations consistent à résoudre numériquement l'équation de mouvement à une dimension de quelques électrons des paquets UV et IR (typiquement 1 à 3 par paquet), appelés électrons test, sur leur trajet entre l'échantillon et le spectromètre. On obtient ainsi la vitesse des électrons du paquet UV à l'entrée du spectromètre, donc le spectre en énergie mesuré pour ce paquet. Pour résoudre ces équations de mouvement, il est nécessaire de connaître les champs électriques dus aux paquets UV et IR, ainsi que celui dû aux trous présents à la surface du solide. Ces champs électriques sont calculés analytiquement, en supposant que les paquets ont initialement une forme géométrique simple, et qu'ils gardent cette forme simple au cours de leur mouvement. Les paquets sont alors caractérisés par un nombre limité de paramètres géométriques (longueur et diamètre par

exemple), qui évoluent dans le temps sous l'effet de la distribution initiale de vitesse des électrons et d'une éventuelle explosion coulombienne du paquet. Les valeurs instantanées de ces paramètres géométriques sont déduites des positions relatives des électrons test du paquet, ce qui suppose un choix approprié de ces électrons. Ce modèle est donc "auto-cohérent" : le calcul des positions des électrons test au temps $t+dt$ nécessite celui des champs électriques, qui repose lui-même sur le calcul de ces positions au temps t .

Deux versions de ce modèle sont présentées de façon plus détaillée dans l'annexe F. Les résultats présentés dans la suite de ce paragraphe ont été obtenus en supposant que le paquet IR est un cylindre uniformément chargé. Nous avons négligé l'explosion coulombienne du paquet UV, en ne considérant qu'un seul électron test pour ce paquet. En effet, si le nombre d'électrons générés par l'impulsion harmonique était suffisant pour qu'une telle explosion se produise, une distorsion importante du spectre UPS de SiO_2 serait observée expérimentalement. Pour les mêmes raisons, la charge positive induite dans le solide par cette impulsion est négligée. Les phénomènes pris en compte dans les simulations présentées ici sont donc les suivants :

- Les interactions électrostatiques entre les deux paquets d'électrons, et l'interaction de ces paquets avec les trous créés par l'impulsion IR.
- L'explosion coulombienne du paquet IR, due à sa charge élevée.

Le paquet IR est supposé être monocinétique à l'instant où il est émis du solide, ce qui est *a priori* faux dans notre expérience. L'énergie initiale de translation des électrons IR est arbitrairement fixée à $E_{c0}(IR)=7$ eV. Nous nous sommes assurés que le choix de cette énergie a peu d'influence sur les résultats obtenus dès lors que $E_{c0}(UV)-E_{c0}(IR) \gtrsim 10$ eV. En calculant l'énergie cinétique de l'électron test du paquet UV au niveau du spectromètre pour des énergies cinétiques initiales $E_{c0}(UV)$ allant de 30 à 37 eV, on obtient l'effet des interactions électrostatiques sur le spectre de photoémission UV.

3.8.2 Résultats et discussion

Les résultats des simulations sont présentés sur les figures 3.22. et 3.23, où ils sont comparés aux résultats expérimentaux. La première figure illustre les effets des interactions électrostatiques sur le spectre de photoémission pour différents délais. La seconde présente l'évolution correspondante du signal de photoémission à énergie donnée avec le délai pour trois énergies dans le spectre.

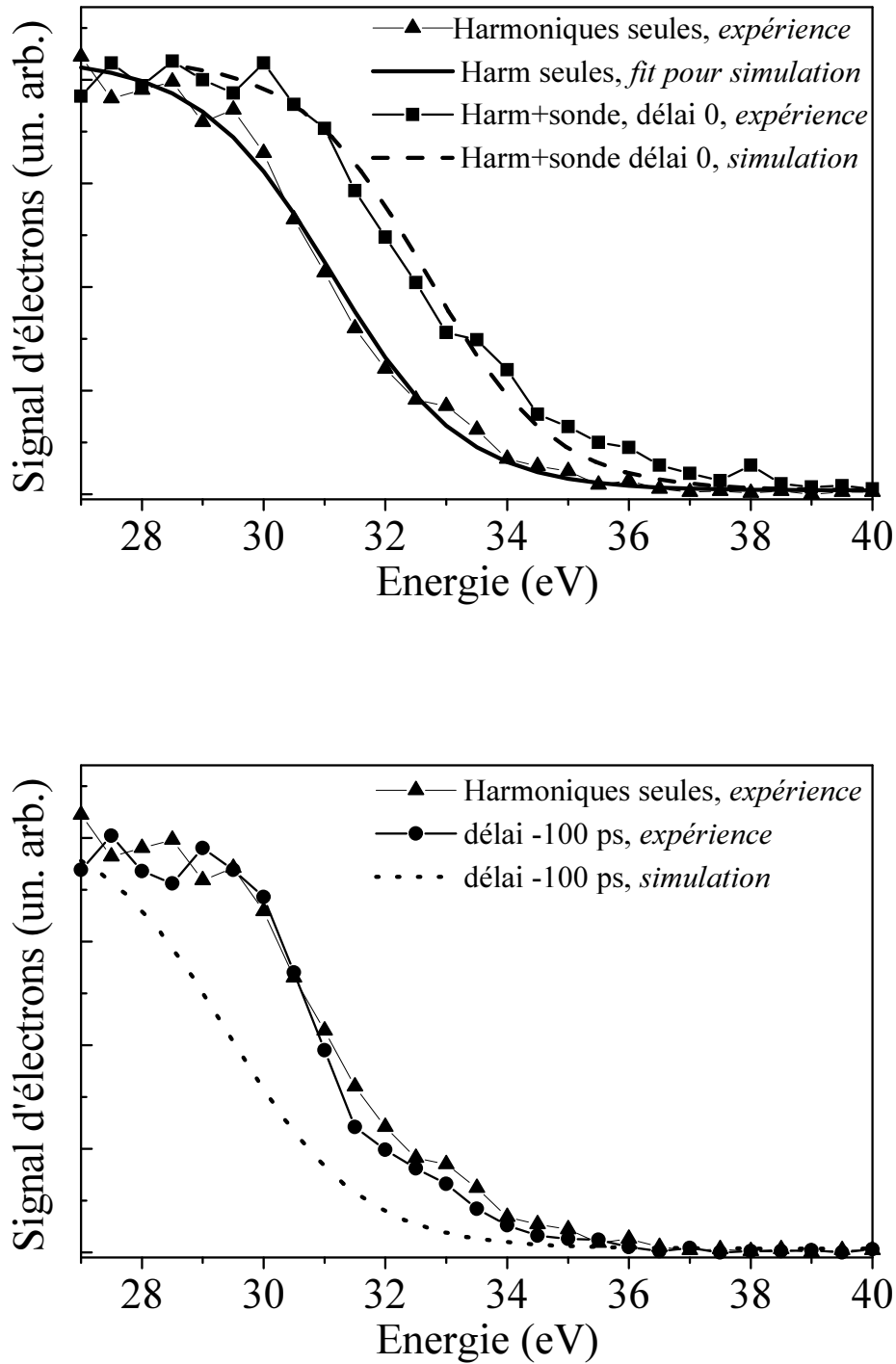


FIG. 3.22: Comparaison des spectres expérimentaux et des spectres obtenus par les simulations de charge d'espace, pour deux délais (0 et -100 ps). Les simulations prévoient un décalage du spectre vers les basses énergies pour les délais négatifs, essentiellement dû à l'interaction avec les trous. Ce décalage n'est pas observé expérimentalement.

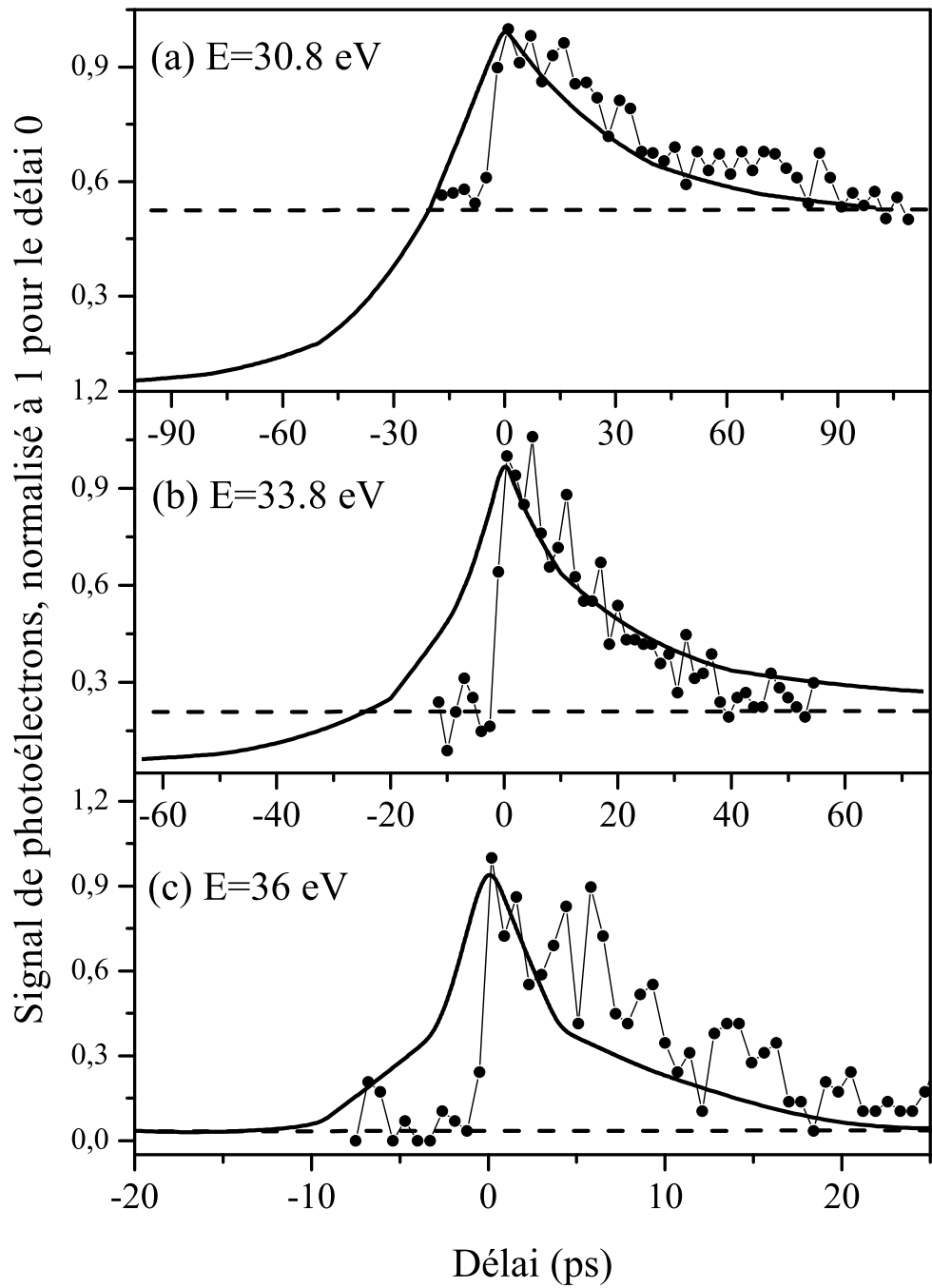


FIG. 3.23: Comparaison de quelques cinétiques expérimentales avec celles obtenues par le programme de simulation de charge d'espace. L'accord est bon pour les délais positifs, et très mauvais pour les délais négatifs. Les lignes en tirets indiquent le niveau de signal en l'absence de sonde IR. Remarquer que l'échelle de l'axe des abscisses est différente pour chaque graphe.

On constate que la répulsion entre les paquets d'électrons IR et UV se traduit par un simple déplacement sans distorsion du spectre UPS, comme cela est observé expérimentalement (Cf. figure 3.22). La cinétique de relaxation du signal de photoémission, ainsi que son évolution avec l'énergie cinétique des électrons, sont également bien reproduites pour les délais positifs (Cf. figure 3.23). Ceci est d'autant plus remarquable que le seul paramètre ajustable utilisé dans ces simulations est la charge du paquet IR : il n'a aucune influence sur les cinétiques et permet simplement de reproduire l'amplitude de l'effet. Ainsi, pour obtenir un déplacement du spectre UPS de l'ordre de 1.5 eV, on doit supposer que le paquet IR comporte environ 10^5 électrons. Expérimentalement, ce nombre d'électrons est plutôt évalué à quelques 10^3 , voire 10^4 , mais cette estimation est entachée d'une grande incertitude, car l'efficacité de transmission du spectromètre hémisphérique est mal connue.

Ces effets de répulsion coulombienne sont néanmoins en totale contradiction avec un certain nombre d'observations expérimentales :

1. Ils donnent une relaxation très lente pour les délais négatifs, sur un temps de l'ordre de 10 à 20 ps (Cf. figure 3.23). Cette persistance d'un décalage du spectre vers les hautes énergies pour les délais négatifs provient du fait que $E_{c0}(UV) > E_{c0}(IR)$: lorsque le retard de l'impulsion UV par rapport à l'impulsion IR n'est pas trop important, le paquet UV peut dépasser le paquet IR, et à nouveau être accéléré par ce dernier.
2. Pour les grands délais négatifs ($\lesssim -20$ ps), le paquet UV n'interagit quasiment pas avec le paquet IR. Il subit en revanche une force attractive de la part des trous induits par l'impulsion IR. Nos simulations prévoient donc un déplacement du spectre de photoémission UV vers les basses énergies pour ces délais (Cf. figure 3.22), alors qu'expérimentalement aucun effet de la sonde n'est observé dès qu'un délai négatif de plus de 100 fs est introduit. Ce décalage vers les basses énergies se traduit par le fait que le signal à énergie donnée devient inférieur à celui obtenu sans sonde (Cf. figure 3.23, $E=30.8$ eV notamment). La diffusion des trous dans le solide est bien trop lente [18] pour expliquer cet écart entre expérience et simulation. Ceci indique que la charge du paquet IR est en réalité plus faible que celle que nous avons utilisée pour ces simulations. Si nous utilisons des valeurs telles que cet effet de décalage négatif disparaisse, le décalage positif s'annule également.
3. Ce modèle de répulsion coulombienne ne permet absolument pas de comprendre l'effet de l'énergie des photons sondes (400 nm / 790 nm) sur les

cinétiques mesurées. Les seules différences entre les paquets d'électrons créés par des sondes à 790 et 400 nm sont leur charge totale et leur distribution en énergie. Les simulations montrent qu'aucun de ces paramètres ne permet d'expliquer les différences de cinétiques observées.

Remarquons également que la vitesse initiale d'expansion radiale du paquet d'électrons IR a été supposée nulle pour les calculs présentés ici. En utilisant un modèle prenant en compte une vitesse radiale initiale non nulle, l'accord avec les courbes de relaxation expérimentales pour les délais positifs est nettement moins bon, et le déplacement du spectre pour les délais positifs est au plus de quelques dixièmes d'eV, quelque soit la charge du paquet IR (Cf. annexe F).

L'ensemble de ces arguments nous amènent à la conclusion que les effets pompe-sonde observés ne sont pas dus à la répulsion coulombienne entre les paquets d'électrons émis par les impulsions infrarouge et UV.

3.9 Conclusions

Nous avons réalisé une expérience de photoémission résolue en temps sur SiO_2 - la première effectuée sur un isolant à notre connaissance-, en utilisant une harmonique d'ordre élevé (H25, 39.25 eV) d'un laser Ti-Sa comme impulsion pompe. Alors que la meilleure résolution temporelle obtenue auparavant dans les expériences de photoémission résolues en temps avec des photons VUV était de l'ordre de 600 fs [19], elle est ici d'environ 100 fs. Un effet qui peut s'interpréter comme résultant de l'absorption successive par les électrons de valence d'un photon UV puis d'un photon sonde infrarouge a été observé. L'évolution avec le délai pompe-sonde du signal de photoémission dû à cette absorption séquentielle nous a permis d'étudier la cinétique de relaxation d'électrons d'environ 30 eV par rapport au bas de la bande de conduction. Nous avons notamment obtenu une valeur supérieure égale à un événement toutes les 40 ps pour le taux d'ionisation par impact dans cette gamme d'énergie.

Ce taux d'ionisation par impact est nettement plus faible que ceux généralement utilisés dans les modèles de claquage optique par avalanche, qui sont plutôt de l'ordre de quelques fs^{-1} (Cf. chapitre 2, paragraphe 2.7). Il est trop faible pour permettre à une avalanche électronique de se développer lorsque le solide est excité par une impulsion laser intense de moins de quelques dizaines de picosecondes, et cela même si de nombreux électrons de conduction acquièrent une énergie

cinétique dans le champ laser supérieure au seuil d'ionisation par impact E_T . Cette mesure suggère donc une explication microscopique aux résultats présentés au chapitre 2, où nous avons démontré l'absence d'avalanche électronique lors du claquage optique en régime femto- et picoseconde.

Les ordres de grandeur obtenus pour les différents taux de collision sont néanmoins surprenants, notamment en raison des conséquences qui en découlent pour la spectroscopie UPS. Nous avons donc cherché à vérifier si les effets observés peuvent ou non s'expliquer par la répulsion coulombienne entre les paquets de photoélectrons générés par les impulsions pompe et sonde. Bien que ce mécanisme reproduise de façon relativement satisfaisante les cinétiques mesurées lorsque l'impulsion UV arrive avant l'impulsion infrarouge, il ne permet pas d'interpréter un certain nombre d'observations expérimentales importantes : nous privilégions donc la première interprétation proposée. Cependant, il est clair que des expériences complémentaires seront nécessaires pour valider définitivement cette interprétation. Un test très direct consisterait à utiliser une caméra à balayage de fente pour mesurer la durée du signal de photoélectrons émis par un échantillon de SiO_2 excité par une impulsion UV femtoseconde : d'après l'interprétation proposée ici, cette durée devrait être de l'ordre de la dizaine de picoseconde. Au contraire, elle devrait être de l'ordre de la durée de l'impulsion excitatrice si le taux d'ionisation par impact est de quelques fs^{-1} , comme cela est généralement admis.

Bibliographie

- [1] M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids I, General Principles*, Springer-Verlag, 1978.
- [2] C. Powell, "Attenuation lengths of low-energy electrons in solids," *Surf. Sc.* **44**, p. 29, 1974.
- [3] M. Seah and W. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces," *Surface and interface analysis* **1**, p. 2, 1979.
- [4] Z. Chang, A. Rundquist, W. Haiwen, M. Murnane, and H. Kapteyn, "Generation of coherent soft x-rays at 2.7 nm using high harmonics," *Phys. Rev. Lett.* **79**, p. 2967, 1997.
- [5] J. Schins, P. Breger, P. Agostini, R. Constantinescu, H. Muller, A. Bouhal, G. Grillon, A. Antonetti, and A. Mysyrowicz, "Cross-correlation measurements of femtosecond extreme-ultraviolet high-order harmonics," *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, p. 197, 1996.
- [6] F. Bart, M. Guittet, M. Henriot, N. Thromat, M. Gautier, and J. Duraud, "Surface analysis of wide gap insulators with XPS," *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **69**, p. 245, 1994.
- [7] P. Martin, S. Guizard, and G. Petite, "Temperature effects in the multiphoton photoemission of laser irradiated SiO₂," *J. Appl. Phys.* **76**, p. 2264, 1994.
- [8] F. Jollet and C. Noguera, "Core hole effect on the XAS si k edge shape in alpha-quartz," *Physica Stat. Sol. B* **179**, p. 473, 1993.
- [9] L. Landau and E. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics, Vol. 10 : Physical Kinetics*, Butterworth-Heinemann, London, 5th edition ed., 1999.
- [10] F. McFeely, E. Cartier, L. Terminello, A. Santoni, and M. Fischetti, "Soft-x-ray-induced core-level photoemission as a probe of hot-electron dynamics in SiO₂," *Phys. Rev. Lett* **65**, p. 1937, 1990.
- [11] E. Cartier and F. McFeely, "Hot-electron dynamics in SiO₂ studied by soft-x-ray-induced core-level photoemission," *Phys. Rev. B* **44**, p. 10689, 1991.
- [12] B. Ridley, *Quantum Processes in Semiconductors*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [13] M. Fischetti, D. DiMaria, S. Brorson, T. Theis, and J. Kirtley, "Theory of high-field electron transport in silicon dioxide," *Phys. Rev. B* **31**, p. 8124, 1985.
- [14] F. McFeely, E. Cartier, J. Yarmoff, and S. Joyce, "Low-energy-electron escape lengths in SiO₂," *Phys. Rev. B.* **42**, p. 5191, 1990.

- [15] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann, Paris, 1989.
- [16] P. Daguzan, “Dynamique ultra-rapide des porteurs photoexcités dans les solides à grande bande interdite,” *Thèse de l’Université Paris 6*, 1996.
- [17] G. Petite, P. Agostini, R. Trainham, E. Mevel, and P. Martin, “Origin of the high-energy electron emission from metals under laser irradiation,” *Phys. Rev. B* **45**, p. 12 210, 1992.
- [18] R. Hughes, “Time-resolved hole transport in SiO₂,” *Phys. Rev. B.* **15**, p. 2012, 1977.
- [19] A. Rettenberger and R. Haight, “Multivalley electron population dynamics on the ge(111) :as surface,” *Phys. Rev. Lett* **76**, p. 1912, 1996.

Conclusions générales et perspectives

Deux questions sont à élucider pour une compréhension complète du claquage optique intrinsèque des solides diélectriques :

1- Quels sont les processus non-linéaires qui permettent la création d'une excitation électronique lorsque l'énergie des photons est inférieure à la bande interdite du solide ?

2- Comment l'excitation électronique ainsi engendrée aboutit-elle à une destruction du solide ?

Des mesures de densité d'excitation par interférométrie fréquentielle nous ont permis d'apporter une réponse expérimentale très directe à la première de ces deux questions, dans le cas d'impulsions femto- et picosecondes situées dans le proche infrarouge : l'excitation électronique est entièrement due à l'absorption multiphotonique par les électrons de valence. Nous avons ainsi clairement démontré que le claquage optique induit par ce type d'impulsion n'est pas associé à une avalanche électronique. Une expérience de photoémission résolue en temps réalisée sur SiO_2 , utilisant une impulsion UV (≈ 40 eV) femtoseconde comme pompe, nous a permis de proposer une explication à ce résultat en terme de processus élémentaires dans la bande de conduction : les taux d'ionisation par impact d'électrons de quelques dizaines d'eV dans les isolants sont trop faibles pour permettre à une avalanche de se développer dès lors que l'impulsion laser fait moins de quelques dizaines de picosecondes.

Ces mesures ne permettent cependant pas de répondre à la deuxième question posée. D'autres types d'expériences doivent être envisagés à cette fin. Nous avons par exemple tenté de mesurer l'élévation de température induite par le laser, au moyen de thermocouples de très petites dimensions (de l'ordre de $10\ \mu m \times 10\ \mu m$) déposés à la surface d'un diélectrique par des techniques de micro-électronique [1, 2] :

nous espérons ainsi déterminer si l'endommagement du solide est dû à une fusion ou à une vaporisation locale. Cette expérience n'a pas donné de résultats clairs, et sera renouvelée prochainement. Des informations peuvent probablement être obtenues en étudiant les caractéristiques des particules émises lors du claquage (atomes, ions, molécules), par exemple en mesurant leur spectre en énergie. Des mesures de ce type ont montré que l'ablation d' Al_2O_3 par des impulsions UV (248 nm) nanosecondes n'est pas due à une vaporisation, mais à un processus purement électronique [3] (rupture de liaisons covalentes par exemple). Des mesures pompe-sonde sont également envisageables. Des expériences de diffraction de Bragg résolues en temps, avec une résolution temporelle sub-picoseconde, sont notamment réalisées depuis peu par quelques équipes [4–7] : cette nouvelle technique donne accès à la dynamique ultra-rapide des ions d'un solide excité par une impulsion laser intense, et pourrait donc permettre de comprendre comment la création d'une excitation électronique dans un diélectrique peut amener à une perte de cohésion du réseau. Nous pensons qu'il est nécessaire de répondre à cette question pour expliquer l'évolution du seuil de dommage avec les paramètres laser, tel que la durée d'impulsion.

Pour finir, voyons quelques idées plus précises d'expériences qui pourraient constituer un prolongement direct de ce travail de thèse.

Nous avons vu que les effets d'absorption non-linéaire de la pompe compliquent notablement l'analyse des mesures d'interférométrie fréquentielle à haute intensité. Une mesure résolue en temps de la réflectivité du solide excité permettrait de ne sonder que la surface, et ainsi de s'affranchir de ces effets. En mesurant le coefficient de réflexion de la sonde en fonction de l'intensité de pompe, une loi d'injection multiphotonique devrait être mise en évidence de façon plus directe, jusqu'à une intensité telle que la densité critique $N_c(\omega_p)$ soit atteinte en surface. Cette expérience peut également être réalisée en utilisant un continuum de lumière blanche comme sonde [8]. En mesurant la réflectivité en fonction de la fréquence sur l'ensemble du spectre de cette sonde, on pourrait ainsi suivre l'évolution de la fréquence plasma ω_{pl} de gaz d'électrons avec l'intensité, ce qui donnerait directement l'évolution de la densité en surface ($\omega_{pl} \propto \sqrt{N}$).

Il serait très intéressant d'effectuer ces mesures de densité électronique (par interférométrie ou par mesure de réflectivité) pour des photons pompes d'énergie beaucoup plus faible. En effet, l'absorption multiphotonique par les électrons de valence nécessite des intensités d'autant plus élevées que l'ordre n de la transition est grand. A l'opposé, l'absorption de photons par les électrons de conduction est d'autant plus forte que la longueur d'onde est grande. En utilisant des pho-

tons pompe d'énergie suffisamment faible, on devrait donc finir par observer une prédominance du mécanisme d'avalanche électronique sur l'absorption multiphotonique.

Pour ce qui est de la photoémission résolue en temps, une expérience complémentaire de celle présentée ici consisterait à utiliser le faisceau fondamental comme *pompe* et le faisceau harmonique comme *sonde* (Cf. figure 3.24). En pratique, il suffit pour cela d'inverser l'ordre d'arrivée des deux impulsions. L'impulsion UV agit alors sur un solide contenant des électrons préalablement injectés en bas de bande de conduction par l'impulsion infrarouge : on mesure ainsi le spectre UPS du solide excité, avec une résolution temporelle permettant de suivre la relaxation de ces électrons de conduction [9]. Ces mesures devraient permettre d'obtenir des informations sur le couplage électron-phonon en bas de bande. Ces informations sont également importantes pour la compréhension du claquage optique, car ce couplage détermine le chauffage des électrons dans le champ laser, que les expériences présentées ici ne nous ont pas permis d'étudier.

Lors de l'expérience de photoémission, nous avons tenté de réaliser ce type de mesure : nous n'avons pu détecter aucun signal correspondant à cette absorption séquentielle de n photons infrarouge et d'un photon UV, vraisemblablement parce que le rapport signal sur bruit était trop faible, impliquant des temps d'acquisition prohibitifs de plusieurs heures. Les prochaines mesures de photoémission résolues en temps seront réalisées avec un taux de répétition de 1 kilohertz, au lieu des 20 Hz utilisés ici, ce qui devrait permettre d'obtenir un signal mesurable.

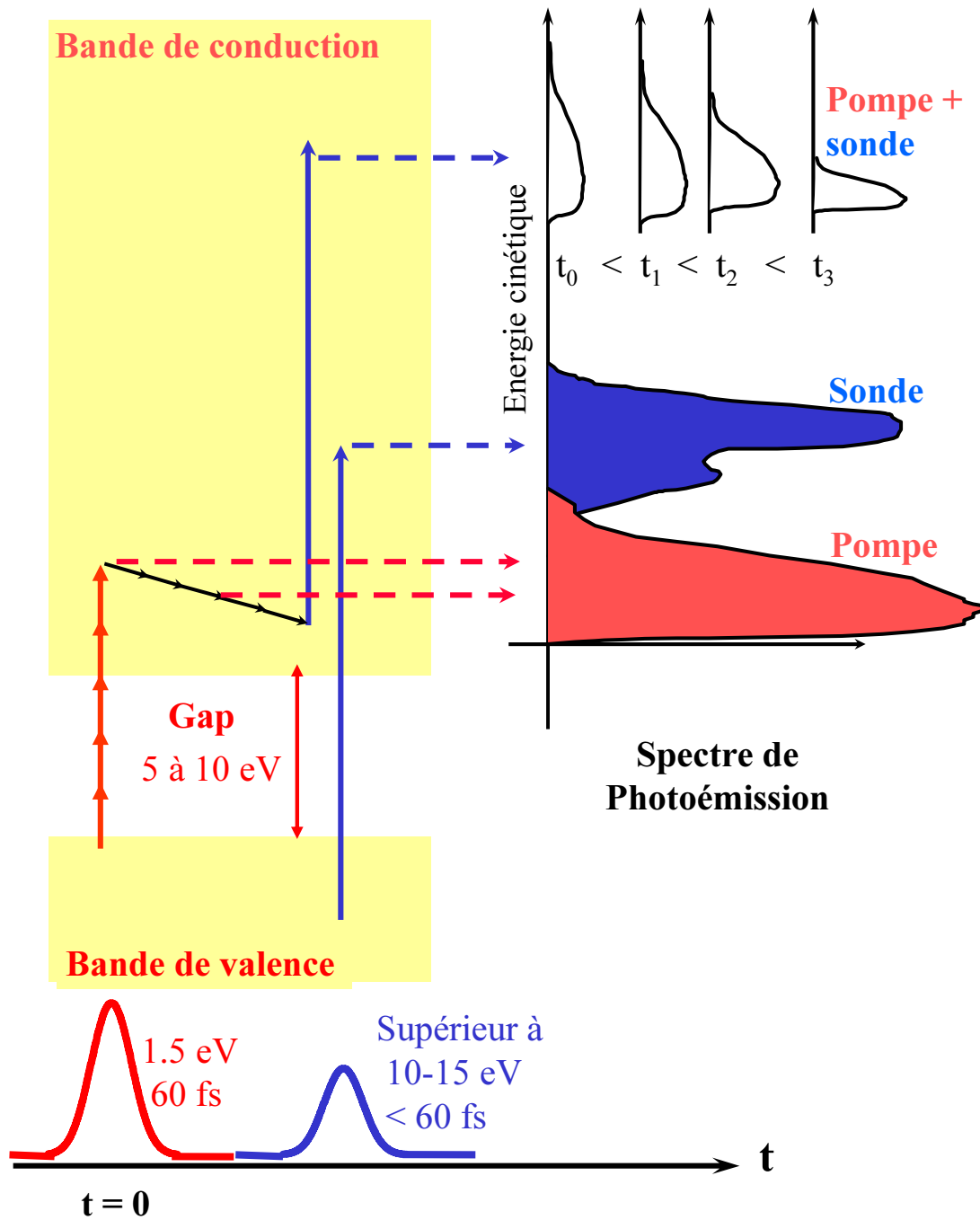


FIG. 3.24: Principe de l'expérience de photoémission résolue en temps, lorsque l'impulsion visible/infrarouge est utilisée comme pompe et l'impulsion UV comme sonde. Le signal pompe IR +sonde UV est schématisé pour 4 délais $t_0 = 0$, t_1 , t_2 , et t_3 . On peut ainsi suivre la relaxation des électrons en bas de bande de conduction. Pour simplifier ce schéma, les éventuelles collisions subies par l'électron entre l'absorption du photon UV et la sortie du solide ne sont pas représentées.

Bibliographie

- [1] G. Plumereau, F. Ladieu, and P. Berger, "Noise-induced local heatings in microbeam analysis," *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **158**, p. 190, 1999.
- [2] G. Plumereau, P. Aranda, P. Ailloud, P. Berger, D. Boutard, and F. Ladieu, "Noise-induced local heatings in beam irradiation," *J. Appl. Phys.* **85**, p. 134, 1999.
- [3] R. Dreyfus, R. Kelly, and R. Walkup, "Laser-induced fluorescence studies of excimer laser ablation of Al₂O₃," *Appl. Phys. Lett.* **49**, p. 1478, 1986.
- [4] C. Rischel, "Femtosecond time-resolved x-ray diffraction from laser-heated organic films," *Nature* **390**, p. 490, 1997.
- [5] C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. Siders, F. Raksi, J. Squier, B. Walker, K. Wilson, and B. CPJ, "Picosecond-milliangstrom lattice dynamics measured by ultrafast x-ray diffraction," *Nature* **398**, p. 310, 1999.
- [6] A. Chin, R. Schoenlein, T. Glover, W. Balling, W. Leemans, and C. Shank, "Ultrafast structural dynamics in InSb probed by time-resolved x-ray diffraction," *Phys. Rev. Lett.* **83**, p. 336, 1999.
- [7] M. Lindenberg, A. I. Kang, S. Johnson, T. Missalla, A. Heiman, P. Z. Chang, J. Larsson, P. Bucksbaum, H. Kapteyn, H. Padmore, R. Lee, J. Wark, and R. Falcone, "Time-resolved x-ray diffraction from coherent phonons during a laser-induced phase transition," *Phys. Rev. Lett* **84**, p. 111, 2000.
- [8] L. Huang, P. Callan, N. Glezer, and E. Mazur, "GaAs under intense ultrafast excitation : Response of the dielectric fonction," *Phys. Rev. Lett.* **80**, p. 185, 1998.
- [9] R. Haight, "Electron dynamics at semiconductor surfaces and interfaces," *Chemical Physics* **205**, p. 231, 1996.

Annexe A

Variation de vitesse de groupe et déphasage

Dans la présentation de l'interférométrie fréquentielle effectuée au chapitre 2, nous avons vu qu'un décalage des franges d'interférences est obtenu lorsqu'une impulsion pompe modifie les propriétés optiques du milieu entre le passage de la référence et de la sonde. Ce décalage est entièrement déterminé par une quantité $\Delta\Phi$ appelée déphasage, dont nous avons établi l'expression :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda_s} \text{Re}(\Delta n) \quad (\text{A.1})$$

Le décalage des franges dépend donc uniquement de la variation de vitesse de phase V_φ de la sonde.

Cependant, lors de cette présentation, nous n'avons pas tenu compte du fait qu'en modifiant l'indice du milieu, la pompe modifie la relation de dispersion de la lumière, et par conséquent la vitesse de groupe V_g de la sonde. Du fait de cette variation de vitesse de groupe, le temps séparant les deux impulsions jumelles se trouve modifié d'une quantité $\delta\Delta t$, qui est certes très faible, mais qui change l'interfrange des interférences spectrales. Nous allons voir que ce changement d'interfrange se traduit le plus souvent par un simple décalage des franges. Ceci semble impliquer que le décalage des franges ne dépend pas uniquement de la variation de vitesse de phase.

Dans cette annexe, nous allons prendre en compte de façon rigoureuse la variation de vitesse de groupe, et montrer que l'interférométrie fréquentielle permet bien d'accéder à la variation de vitesse de phase. Pour alléger les notations, nous négligeons la variation de transmission du milieu induite par la pompe (facteur T

dans les équations du chapitre 2), et nous supposons que les impulsions jumelles ont une phase relative nulle en l'absence de pompe.

La largeur spectrale $\Delta\omega$ des impulsions jumelles est généralement petite devant leur fréquence centrale ω_s . On peut donc effectuer un développement limité de la relation de dispersion du milieu autour de $k_s = n(\omega_s).\omega_s/c$:

$$\omega = k_s + \frac{\partial\omega}{\partial k}.(k - k_s) \quad (\text{A.2})$$

Rappelons que V_φ et V_g sont définies par :

$$V_\varphi = \frac{\omega_s}{k_s} \quad (\text{A.3})$$

$$V_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}(k = k_s) \quad (\text{A.4})$$

Ecrivons le champ $E_1(t, z)$ de l'impulsion de référence à l'entrée du milieu étudié ($z=0$) sous la forme :

$$E_1(t, 0) = e^{-i\omega_s t}.E_0(t) \quad (\text{A.5})$$

où $E_0(t)$ est l'enveloppe de l'impulsion. Il est bien connu que le champ $E_1(t, L)$ en sortie de milieu, de longueur L , est alors donné par :

$$E_1(t, L) = e^{-i\omega_s(t-L/V_\varphi)}.E_0(t - L/V_g) \quad (\text{A.6})$$

Le champ $E_2(t, L)$ de la sonde en sortie de milieu est quant à lui donné par :

$$E_2(t, L) = e^{-i\omega_s(t-\Delta t-L/V'_\varphi)}.E_0(t - \Delta t - L/V'_g) \quad (\text{A.7})$$

où V'_φ et V'_g désignent les nouvelles valeurs des vitesses de phase et de groupe après le passage de la pompe, à l'instant où la sonde traverse le milieu. Posons $\Delta(\frac{1}{V_g}) = 1/V'_g - 1/V_g$ et $\Delta(\frac{1}{V_\varphi}) = 1/V'_\varphi - 1/V_\varphi$. En utilisant ces deux expressions, $E_2(t, L)$ peut s'exprimer en fonction de $E_1(t, L)$:

$$\begin{aligned} E_2(t, L) &= e^{iL\omega_s\Delta(\frac{1}{V_\varphi})}.e^{-iL\omega_s\Delta(\frac{1}{V_g})}.E_1(t - \Delta t - L\Delta(\frac{1}{V_g}), L) \\ &= e^{i\Delta\Phi}.e^{-iL\omega_s.\Delta(\frac{1}{V_g})}.E_1(t - \Delta t - L.\Delta(\frac{1}{V_g}), L) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Définissons $\Delta\Phi'$ et $\Delta t'$ par :

$$\Delta\Phi' = \Delta\Phi - L\omega_s\Delta\left(\frac{1}{V_g}\right) \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta t' = \Delta t + L\Delta\left(\frac{1}{V_g}\right) \quad (\text{A.10})$$

Remarquons que cette expression de $E_2(t, L)$ est différente de celle utilisée dans l'équation (2.6) du chapitre 2, obtenue en négligeant l'influence de la vitesse de groupe. Cette expression était en effet la suivante :

$$E_2(t, L) = e^{i\Delta\Phi}.E_1(t - \Delta t, L) \quad (\text{A.11})$$

L'amplitude $I(\omega)$ du spectre des impulsions jumelles est à présent donnée par :

$$I(\omega) = 2.I_1(\omega).(1 + \cos(\omega.\Delta t' + \Delta\Phi')) \quad (\text{A.12})$$

avec $I_1(\omega) = |TF(E_1)|^2$. Suite aux modifications des propriétés optiques par la pompe, l'interfrange est donc modifié d'une quantité qui dépend $\Delta(\frac{1}{V_g})$, et la position des franges, qui est déterminée par $\Delta\Phi'$, dépend non seulement de $\Delta(\frac{1}{V_g})$ mais aussi de $\Delta(\frac{1}{V_g})$. Soulignons que le terme en $\Delta(\frac{1}{V_g})$ dans $\Delta\Phi'$ peut être de même ordre que $\Delta\Phi$: par exemple, pour un plasma sous-critique de suffisamment faible densité ($\omega_{pl} \ll \omega_s$), où l'on néglige les collisions, on peut montrer que $\Delta(1/V_g) = -\Delta(1/V_\varphi)$. Comme nous allons à présent le démontrer, les effets simultanés de $\Delta(\frac{1}{V_g})$ sur l'interfrange et sur la position des franges vont heureusement se compenser.

On peut le voir simplement de la façon suivante. Si $\Delta\omega(\Delta t' - \Delta t) \ll 2\pi$ (i.e. si la variation d'écart temporel induit par la pompe est petite devant la durée des impulsions), on peut écrire :

$$\begin{aligned} I(\omega) &\approx 2.I_1(\omega).(1 + \cos(\omega\Delta t + \omega_s(\Delta t' - \Delta t) + \Delta\Phi')) \\ &= 2.I_1(\omega).(1 + \cos(\omega\Delta t + \Delta\Phi)) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Dans ce cas, la variation d'interfrange se traduit par un simple décalage des franges dans l'intervalle de fréquence où $I(\omega)$ est non-nul (cet intervalle est déterminé par $I_1(\omega)$). Ce décalage compense exactement le terme en $\Delta(\frac{1}{V_g})$ de $\Delta\Phi'$. On retrouve donc bien que le décalage des franges est uniquement fixé par la variation de vitesse de phase.

Démontrons de façon plus générale et plus mathématique que la variation de vitesse de groupe n'a aucune influence sur la quantité mesurée en interférométrie

fréquentielle. Effectuons pour cela la transformée de Fourier inverse de $I(\omega)$. Nous posons $G_1(t) = TF^{-1}(I_1(\omega))$: cette fonction a une largeur de l'ordre de τ , durée des impulsions jumelles. On a :

$$TF^{-1}(I(\omega)) = G(t) = 2.G_1(t) + G_1(t - \Delta t').e^{i\Delta\Phi'} + G_1(t + \Delta t').e^{-i\Delta\Phi'} \quad (\text{A.14})$$

$G(t)$ est composée de trois pics d'une largeur de l'ordre de τ , séparés de $\Delta t'$. Expérimentalement, la quantité mesurée est définie comme étant la phase de $G(t)$ en $t = \Delta t$. Si $\Delta t \gg \tau$ et $\Delta t + \Delta t' \gg \tau$, on a :

$$G_1(\Delta t) \approx 0 \quad G_1(\Delta t + \Delta t') \approx 0 \quad (\text{A.15})$$

donc :

$$G(\Delta t) \approx G_1(\Delta t - \Delta t').e^{i\Delta\Phi'} \quad (\text{A.16})$$

Il s'agit donc à présent de déterminer la phase du terme $G_1(\Delta t - \Delta t')$. La fonction $I_1(\omega)$ est une fonction réelle, centrée sur la fréquence ω_s (par définition de ω_s). On a donc :

$$I_1(\omega) = I_0(\omega) \otimes \delta(\omega - \omega_s) \quad (\text{A.17})$$

où $I_0(\omega)$ est une fonction réelle centrée sur $\omega = 0$. On en déduit :

$$G_1(t) = e^{-i\omega_s t} \cdot G_0(t) \quad (\text{A.18})$$

avec $G_0(t) = TF^{-1}(I_0(\omega))$. Si, et seulement si, la fonction $I_0(\omega)$ est paire (i.e. si $I_1(\omega_s + \Delta\omega) = I_1(\omega_s - \Delta\omega), \forall \Delta\omega$), $G_0(t)$ est réelle, et la phase de $G_1(t)$ est fixée par le terme $e^{-i\omega_s t}$. Dans ces conditions, la phase de $G(\Delta t)$ est finalement donnée par :

$$\begin{aligned} \varphi &= \Delta\Phi' - \omega_s(\Delta t - \Delta t') \\ &= \frac{\Delta n(\omega_s) \cdot \omega_s}{c} L \\ &= \Delta\Phi \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

La quantité mesurée expérimentalement dépend donc bien uniquement de la variation de vitesse de phase, à condition cependant que l'enveloppe $I_1(\omega)$ du spectre des impulsions jumelles soit symétrique par rapport à la fréquence centrale ω_s .

Annexe B

Approximation WKB

B.1 Présentation de l'approximation

Considérons un onde électromagnétique de fréquence ω , dont le champ électrique est polarisé linéairement selon Ox , se propageant selon la direction Oz dans un milieu inhomogène selon cette direction. Ce milieu est caractérisé par une constante diélectrique $\varepsilon(\omega, z)$ qui dépend de la position, mais que nous supposons ne pas dépendre du temps. On peut alors poser $E_x(t) = E(z) \cdot e^{i\omega t}$. L'équation d'onde pour $E(z)$ est :

$$\frac{d^2 E}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \varepsilon(\omega, z) \cdot E = 0 \quad (\text{B.1})$$

Ecrivons le champ $E(z)$ sous la forme :

$$E(z) = E_0(z) \cdot \exp \left[\frac{i\omega}{c} \int_0^z \Psi(z') \cdot dz' \right] \quad (\text{B.2})$$

En remplaçant $E(z)$ par cette expression dans l'équation (B.1), on obtient :

$$E_0'' + \frac{2i\omega}{c} \Psi E_0' - \frac{\omega^2}{c^2} \Psi^2 E_0 + \frac{i\omega}{c} \Psi' E_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon E_0 = 0 \quad (\text{B.3})$$

Supposons que $E_0(z)$ et $\Psi(z')$ soient des fonctions lentement variables de z : au premier ordre, on peut alors négliger toutes les dérivées dans cette équation. Nous verrons les conditions de validité de cette approximation, appelée WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin, 1927) [1]. On déduit alors directement de l'équation (B.3) :

$$\Psi = \sqrt{\varepsilon(\omega, z)} \quad (\text{B.4})$$

Pour déterminer $E_0(z)$, nous allons à présent à l'ordre suivant, en prenant en compte les dérivées premières dans l'équation (B.3). Ψ étant donné par l'expression (B.4), on obtient ainsi :

$$2\Psi E'_0 + \Psi' E_0 = 0 \quad (\text{B.5})$$

La solution de cette équation est donnée par :

$$E_0 = \frac{A}{\sqrt{\Psi}} \quad (\text{B.6})$$

En substituant (B.4) et (B.6) dans (B.2), on obtient :

$$E(z) = \frac{E_L}{\varepsilon^{1/4}} \cdot \exp \left[\frac{i\omega}{c} \int_0^z \sqrt{\varepsilon(\omega, z')} \cdot dz' \right] \quad (\text{B.7})$$

où E_L est le champ en $z = 0$. Posons :

$$\begin{aligned} \sqrt{\varepsilon(\omega, z)} &= n(\omega, z) \\ &= n_r + i \cdot n_i \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$n(\omega, z)$ est l'indice complexe du milieu au point z . On a alors :

$$E(z) = \frac{E_L}{\varepsilon^{1/4}} \cdot \exp \left[-\frac{\omega}{c} \int_0^z n_i(\omega, z') \cdot dz' \right] \cdot \exp \left[\frac{i\omega}{c} \int_0^z n_r(\omega, z') \cdot dz' \right] \quad (\text{B.9})$$

Ainsi, la phase du champ est donnée par $\Phi = (\omega/c) \cdot \int_0^z n_r(\omega, z') \cdot dz'$, ce qui justifie l'expression (2.26) utilisée pour le déphasage $\Delta\Phi$ dans le chapitre 2 :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_{vide}} \int_0^\infty (\text{Re}[n(z)] - n_1) \cdot dz \quad (\text{B.10})$$

Remarquons que si n_r est indépendant de z , on retrouve l'expression bien connue pour la phase du champ dans un milieu homogène : $\Phi = (n_r \omega/c) \cdot z$.

Par ailleurs, l'intensité lumineuse I est donnée par la norme du vecteur de Poynting :

$$I = \varepsilon_0 c \cdot n_r E^2 \quad (\text{B.11})$$

En faisant l'approximation que $n_r \gg n_i$, on a $\varepsilon^{1/4} \approx \sqrt{n_r}$ dans l'équation (B.9), d'où :

$$I = \varepsilon_0 c \cdot E_L \cdot \exp \left[-\frac{2\omega}{c} \int_0^z n_i(\omega, z') \cdot dz' \right] \quad (\text{B.12})$$

Par conséquent :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{2\omega}{c} \cdot n_i(\omega, z) \cdot I \quad (\text{B.13})$$

ce qui justifie l'expression utilisée pour décrire l'absorption par les électrons de conduction dans l'équation (2.29) du chapitre 2 :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha(N) \cdot I \quad , \quad \alpha(N) = \frac{2\omega}{c} \cdot \text{Im}(n) \quad (\text{B.14})$$

Voyons à présent les conditions de validité de ces expressions. Pour que l'équation (B.5) soit justifiée, il est nécessaire que le terme E_0'' vérifie :

$$E_0'' \ll \frac{\omega}{c} \Psi' E_0 \quad , \quad \frac{\omega}{c} \Psi E_0' \quad (\text{B.15})$$

Pour cela, il suffit que [1] :

$$E_0' \ll k E_0 \quad (\text{B.16})$$

avec $k(z) = n(z) \cdot \omega/c = \Psi(z) \cdot \omega/c$. En utilisant l'expression $E_0 = E_L/\varepsilon^{1/4}$, on en déduit :

$$\lambda \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \ll 8\pi \cdot \varepsilon \quad (\text{B.17})$$

avec $\lambda = 2\pi/k(z)$. Ainsi, l'approximation WKB revient à supposer que la variation relative de constante diélectrique est faible à l'échelle de la longueur d'onde locale dans le milieu. Autrement dit, les propriétés optiques du milieu doivent varier lentement à l'échelle de cette longueur d'onde. Remarquons que dans un gaz d'électrons libres, cette approximation cesse nécessairement d'être valable au voisinage de la densité critique, car on a alors $\varepsilon \rightarrow 0$ et $\lambda \rightarrow \infty$.

B.2 Calcul de $\Delta\Phi$ au-delà de l'approximation WKB

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 2, à haute intensité, de très fortes variations de densité d'excitation, donc de constante diélectrique, se produisent à l'échelle de la longueur d'onde (sonde ou pompe) au voisinage de la surface. A ces intensités, l'approximation WKB, sur laquelle est fondé le modèle présenté dans le chapitre 2, n'est donc *a priori* plus valable, ni pour le calcul de l'absorption de la pompe (équation (B.14)), ni pour le calcul du déphasage $\Delta\Phi$ de la sonde (équation (B.10)).

Afin d'évaluer l'erreur faite en continuant à utiliser l'équation (B.10) pour calculer $\Delta\Phi$ à haute intensité, nous avons calculé le champ électrique $E(z)$ de la sonde

entre $z = 0$ et $z > L$ (L longueur du milieu *excité*), en résolvant numériquement l'équation d'onde (B.1). $\Delta\Phi$ est alors obtenu en calculant la phase du rapport :

$$\alpha = \frac{E(z)}{\exp(ik_1 z)} \quad (\text{B.18})$$

pour $z > L$ (*i.e.* après le milieu excité), avec $k_1 = n_1\omega/c$, où n_1 est l'indice du solide non-excité. Pour que cela soit correct, $E(z)$ doit correspondre à une onde se propageant de $z = 0$ vers $z > 0$, et être égal à $A \exp(ik_1 z)$ lorsque le milieu sondé n'est pas du tout excité. La détermination des conditions aux limites sur E et $\partial E/\partial z$ permettant de sélectionner ce type de solution de l'équation (B.1) parmi toutes les solutions possibles est délicate.

Voici comment nous avons procédé pour contourner ce problème. A basse intensité, lorsque le milieu excité n'est que faiblement inhomogène, on sait que $E(z)$ est donné par l'équation (B.7), et on peut donc prendre pour conditions aux limites :

$$E(z = 0) = \frac{E_L}{\varepsilon^{1/4}} \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{\partial E}{\partial z}(z = 0) = i \frac{\omega \sqrt{\varepsilon(z=0)}}{c} E(z=0) \quad (\text{B.20})$$

avec une valeur arbitraire de E_L . A haute intensité, lorsque l'approximation WKB n'est plus valable, la solution de l'équation (B.1) n'est plus donnée par (B.7), et ces conditions aux limites ne sont donc plus les bonnes. Nous avons néanmoins continué à les utiliser : la solution $E(z)$ obtenue correspond de ce fait à la superposition d'une onde se propageant de $z = 0$ vers $z > 0$, et d'une onde se propageant en sens inverse. En sortie de milieu excité ($z > L$), le champ $E(z)$ s'écrit donc :

$$E(z) = A \exp(ik_1 z + i\Delta\Phi) + B \exp(-ik_1 z + i\Delta\Phi') \quad (\text{B.21})$$

et le rapport α devient :

$$\alpha = A \exp(i\Delta\Phi) + B \exp(-i2k_1 z + i\Delta\Phi') \quad (\text{B.22})$$

En moyennant α sur une demi longueur d'onde, on obtient $\langle \alpha \rangle = A \exp(i\Delta\Phi)$, ce qui permet d'obtenir $\Delta\Phi$. Remarquons qu'au lieu d'utiliser ce rapport α , on peut également calculer la transformée de Fourier $\tilde{E}(k)$ de la fonction $E(z)$, en se restreignant à $z > L$. $\Delta\Phi$ est alors donnée par la phase de $\tilde{E}(k)$ en $k_1 = n_1\omega/c$.

Sur la figure B.1, la courbe $\Delta\Phi(I)$ obtenue dans l'approximation WKB est comparée à celle obtenue en calculant le champ $E(z)$ de la sonde selon la méthode

présentée ici, dans le cas d' Al_2O_3 (valeurs de ω_c et de σ_6 données dans le chapitre 2). Le déphasage à la transmission n'est pas pris en compte. On constate que l'écart entre les deux courbes est toujours inférieur à 0.1 radian : il est donc raisonnable de continuer à utiliser l'équation (B.10) lorsque le milieu devient fortement inhomogène.

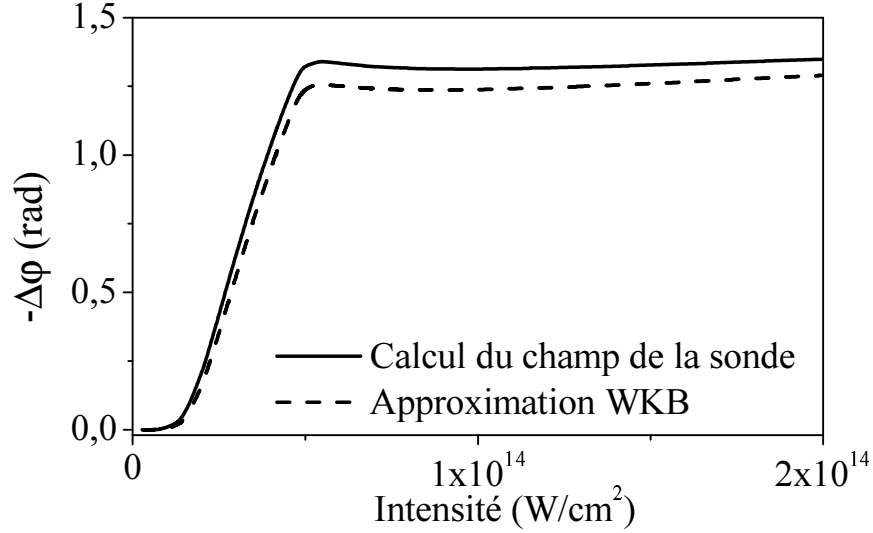


FIG. B.1: Comparaison de la courbe $\Delta\Phi(I)$ obtenue dans l'approximation WKB avec celle obtenue en calculant numériquement le champ de la sonde. Dans les deux cas, le profil de densité est calculé en utilisant le modèle présenté dans le chapitre 2 pour l'absorption de la pompe (valable dans l'approximation WKB).

Il serait également intéressant de calculer l'absorption de la pompe sans se placer dans l'approximation WKB, de façon à évaluer l'erreur commise sur les profils d'excitation $N(z)$ à haute intensité. Ce calcul est cependant plus complexe, puisque l'évolution temporelle de la constante diélectrique doit cette fois-ci impérativement être prise en compte.

Annexe C

Simulation numérique de l'absorption

Nous décrivons ici le programme de calcul du déphasage en fonction de l'intensité crête de l'impulsion pompe, prenant en compte l'absorption non-linéaire de cette impulsion via le modèle présenté au chapitre 2. Ce calcul s'est avéré constituer un problème relativement complexe d'analyse numérique, ce qui justifie la présentation de la méthode mise au point pour le résoudre. Il s'agissait essentiellement de réduire au maximum le temps de calcul, de façon à pouvoir effectuer des fits des résultats expérimentaux en des temps raisonnables.

La géométrie du système physique est rappelée sur la figure C.1. Pour simplifier les notations, nous supposons ici que le faisceau pompe arrive avec une incidence nulle sur le diélectrique, mais nous tenons compte de l'angle non-nul entre les faisceaux pompe et sonde.

Nous souhaitons calculer le déphasage $\Delta\Phi(I_0)$ pour quelques dizaines d'intensités crêtes I_0 . Dans l'approximation WKB, $\Delta\Phi$ est donné par :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_s} \int_0^\infty (\text{Re}[n(l)] - n_1).dl \quad (\text{C.1})$$

où l est l'abscisse selon un axe parallèle à la sonde. $n(l)$ est une fonction de la densité d'excitation locale $N(l)$. L'angle entre les faisceaux pompe et sonde étant non nul, le calcul de $\Delta\Phi$ nécessite de déterminer N en fonction des coordonnées z et x . Cette densité d'excitation s'obtient en résolvant un système de deux équations différentielles couplées, à deux variables, le temps t et la direction de propagation de l'impulsion z . Ce système d'équation a été présenté au chapitre 2. Rappelons

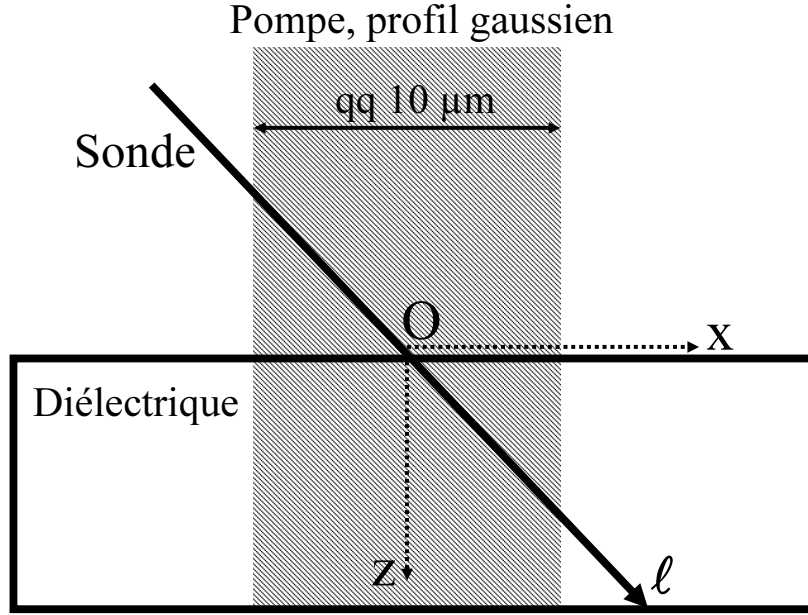


FIG. C.1: Géométrie typique de l'expérience de mesure de déphasage en fonction de l'intensité de l'impulsion pompe (pour simplifier, la pompe est ici supposée arriver en incidence normale).

qu'il s'agit de :

$$\frac{\partial N(t, z, x)}{\partial t} = (N_V - N)\tilde{\sigma}_n I^n + \gamma(I)N \frac{(N_V - N)}{N_V} \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{\partial I(t, z, x)}{\partial z} = -n\hbar\omega_p(N_V - N)\tilde{\sigma}_n \cdot I^n - \alpha(N) \cdot I \quad (\text{C.3})$$

avec pour conditions initiales :

$$N(t = 0, z, x) = 0 \quad \forall z, \forall x \quad (\text{C.4})$$

$$I(t, z = 0^-, x) = I_0 \exp(-4 \cdot \ln 2 \cdot (\frac{t^2}{\tau^2} + \frac{x^2}{R^2})) \quad \forall t, \forall x \quad (\text{C.5})$$

$$I(t, z = 0^+, x) = [1 - R[N_S(t, x)]] \cdot I(t, 0^-, x) \quad \forall t, \forall x \quad (\text{C.6})$$

avec $N_S(t, x) = N(t, z = 0, x)$. Soulignons que la coordonnée x intervient seulement comme un paramètre, et non comme une variable, dans ces équations.

La méthode la plus simple pour calculer $\Delta\Phi(I_0)$ consiste à :

- Résoudre ces équations en utilisant un maillage à pas constant de l'espace à deux dimensions (t, z) (maillage rectangulaire), à x fixé.

-
- Pour chaque intensité crête I_0 , effectuer cette résolution pour toutes les valeurs de x .

La structure de l'algorithme est alors celle indiquée sur la figure C.2. Nous avons vu dans le chapitre 2 que les profils d'excitation $N(z)$ présentent, à haute intensité, de très forts gradients à la surface du solide. De ce fait, il est nécessaire d'utiliser des pas en z et en x extrêmement petits, de l'ordre d'une dizaine de nm, pour résoudre les équations (C.2) et (C.3). Or les intervalles en z et x sur lesquels I et N doivent être calculés ont une largeur typique de l'ordre de la dizaine de microns. Ceci implique des temps de calcul de plusieurs jours pour obtenir une courbe de déphasage comprenant une dizaine d'intensités I_0 , ce qui rend très difficile la comparaison avec les résultats expérimentaux. Ce temps de calcul est en grande partie inutilement utilisé, puisque c'est seulement pour les hautes intensités et au voisinage de la surface du solide que ces faibles pas en z et x sont réellement nécessaires.

Pour réduire le temps de calcul, nous avons utilisé un programme permettant de résoudre ce système d'équation avec des pas variables en z et en t , ces pas s'adaptant automatiquement aux gradients des fonctions à calculer. Pour réaliser cela, nous sommes partis d'un algorithme classique de Runge-Kutta d'ordre 5 à pas adaptatif [2] : cet algorithme permet de résoudre un système d'équations différentielles du premier ordre à *une variable*, en déterminant, en chaque point de l'intervalle de résolution, le pas à utiliser pour obtenir la précision de calcul imposée par le programmeur. Le problème était d'adapter cet algorithme au système de deux équations couplées à *deux variables* présentés ci-dessus.

La solution à ce problème est présentée sur la figure C.3. Avec cet algorithme :

- Le pas en temps est le même en tout point z , mais il change à chaque itération en temps.
- Le maillage en z change à chaque pas de temps, et n'a pas un pas constant à t fixé.

C'est essentiellement l'interpolation de la fonction $N(z)$ pour passer du maillage en z au temps t_n au maillage en z au temps t_{n+1} , qui permet d'adapter l'algorithme de Runge-Kutta adaptatif à une variable à ce problème à deux variables. Soulignons cependant que l'utilisation d'un maillage 2D à pas variable est possible uniquement parce que les équations (C.2) et (C.3) comportent chacune une seule dérivée, par rapport à une seule des deux variables z et t .

Un gain très important sur le temps de calcul est ainsi obtenu, pour trois raisons :

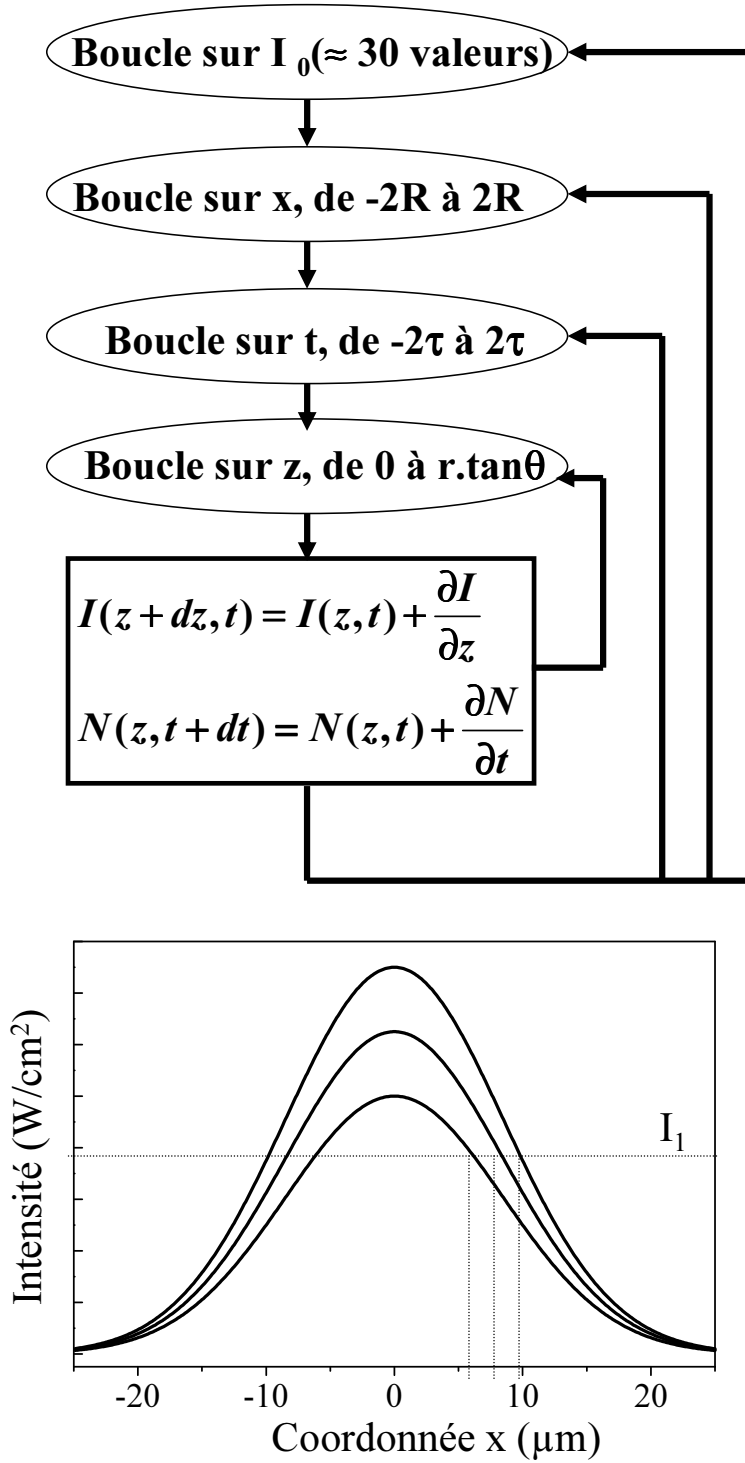


FIG. C.2: Algorithme le plus simple pour la résolution du système d'équation présenté dans cette annexe. Le graphe du bas illustre l'un des inconvénients de cet algorithme : en effectuant une boucle sur l'intensité crête et sur la coordonnée x , on effectue plusieurs fois le même calcul, correspondant à une intensité incidente I_1 .

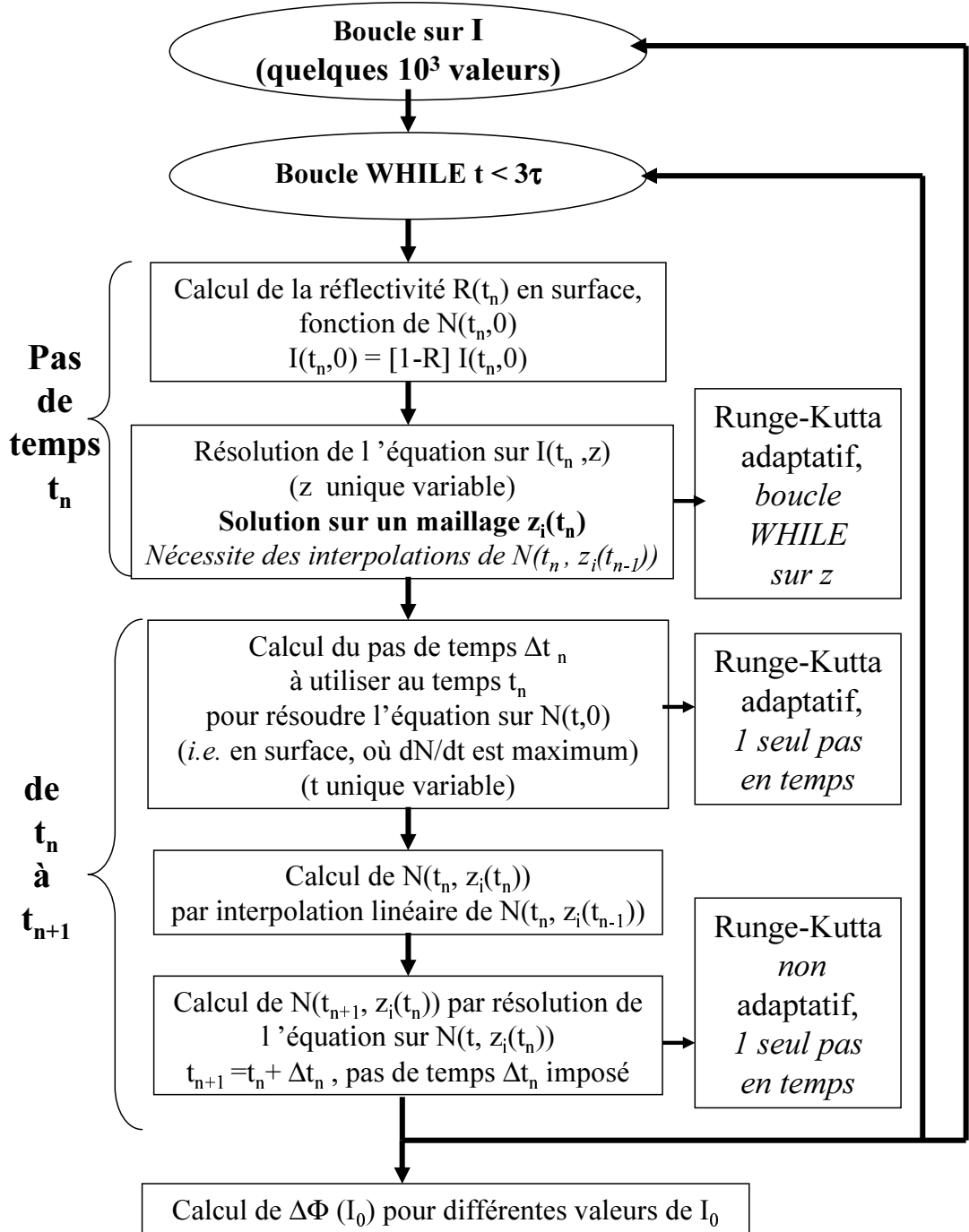


FIG. C.3: Algorithme du programme à maillage adaptatif en t et en z .

1. Comme nous l'avons souligné, c'est uniquement au voisinage de la surface qu'il existe un fort gradient de densité N . Cette méthode de résolution permet d'obtenir automatiquement un pas en z très faible à la surface (de l'ordre de la dizaine de nm), et qui augmente progressivement vers une valeur au minimum 10 fois plus grande (de l'ordre de quelques dixièmes de μm) dès lors que l'on se situe à plus de quelques microns de la surface.
2. Ces forts gradients ne se produisent qu'aux intensités crêtes élevées : un maillage "grossier" en z est donc automatiquement utilisé pour les faibles valeurs de I_0 , et ce maillage s'affine au fur et à mesure que I_0 augmente. D'après le point précédent, cet affinage s'effectue essentiellement au voisinage de la surface.
3. Pour une intensité crête donnée, le maillage en z est "grossier" en début d'impulsion, et s'affine au fur et à mesure que l'intensité et la densité de porteurs excités augmentent dans le temps.

Afin d'illustrer ces trois points, deux maillages de l'espace (t, z) obtenus par ce programme pour des intensités crêtes de 13 et 38 TW/cm² à 800 nm, une durée d'impulsion de 60 fs, dans *MgO* (absorption à 5 photons) sont présentés sur la figure C.4. Le nombre de pas en z effectués pour résoudre l'équation sur $I(t, z)$ est également tracé en fonction du temps, pour ces deux intensités. C'est essentiellement le pas variable en z qui permet ce gain de temps de calcul : nous avons donc également développé un programme à pas variable en z uniquement. Le maillage adaptatif en temps accélère également le calcul, mais dans une moindre mesure, et il le rend moins fiable à très haute intensité.

Par ailleurs, un gain de temps supplémentaire est obtenu en remarquant qu'en effectuant une boucle sur l'intensité crête I_0 et une boucle sur x , on réalise de nombreuses fois le même calcul (Cf. graphe de la figure C.2). Au lieu de procéder ainsi, nous avons donc uniquement effectué une boucle sur l'intensité incidente I , allant jusqu'à une valeur I_0^M , avec un maillage très fin. Ce maillage fin en intensité vient remplacer la boucle sur x . Autrement dit, on abandonne la variable x , en effectuant seulement le calcul de $N(z, I)$ pour différentes intensités incidentes I . A partir de cette famille de fonctions $N(z, I)$, on peut calculer le profil d'excitation $N(z, x)$ pour n'importe quelle intensité crête $I_0 < I_0^M$, et n'importe quel profil radial de l'impulsion. Ceci nécessite cependant d'utiliser des maillages en intensité relativement complexes, que nous ne décrirons pas ici.

On obtient finalement un temps de calcul de l'ordre de quelques heures pour une courbe $\Delta\Phi(I_0)$ comportant une trentaine de points.

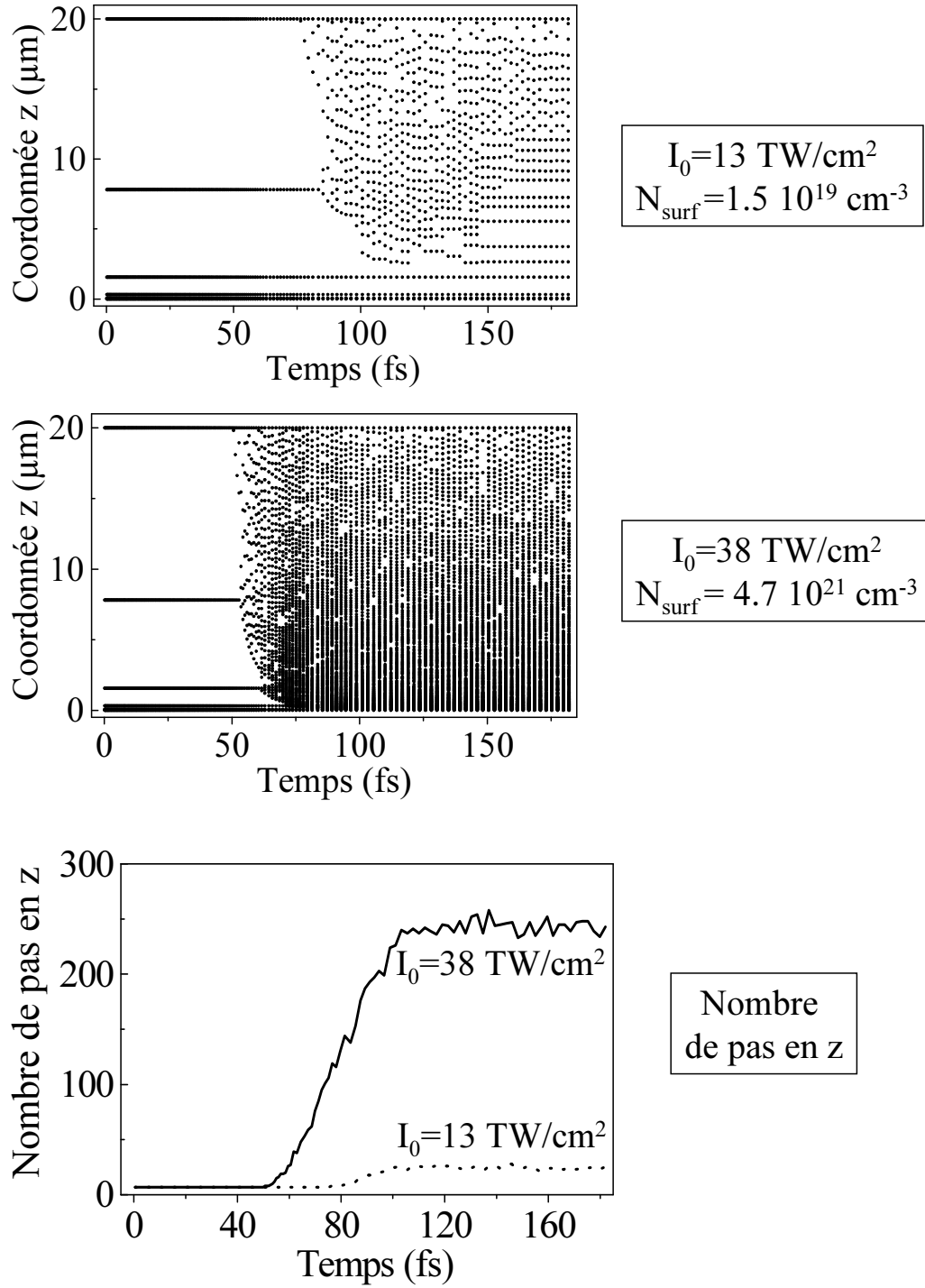


FIG. C.4: Exemples de maillages de l'espace (t, z) à pas variables, obtenus par le programme à pas adaptatif pour deux intensités différentes. Le dernier graphe représente le nombre de pas en z utilisés pour résoudre l'équation sur $I(t, z)$, en fonction du temps.

Annexe D

Génération d'harmoniques d'ordres élevés

Dans cette annexe, nous décrivons le processus physique qui est à l'origine de la génération d'harmoniques d'ordres élevés d'un laser focalisé à des intensités de l'ordre de 10^{14} à 10^{15} W/cm² dans un gaz atomique. Pour un milieu gazeux de dimension macroscopique, cette génération présente un double aspect, microscopique et macroscopique :

- Les atomes soumis au champ laser intense se comportent comme des convertisseurs de fréquence, et sont la source de champs harmoniques du laser.
- Le champ harmonique macroscopique détecté provient de la superposition cohérente de ces champs élémentaires émis par les atomes. Pour que le flux total d'une harmonique soit maximum, ces champs élémentaires doivent interférer constructivement, ce qui se traduit par des conditions dites d'accord de phase.

Nous nous intéresserons ici uniquement à l'aspect microscopique de la génération d'harmoniques. Les problèmes d'accord de phase dans le milieu générateur sont d'égale importance et ont fait l'objet de nombreuses études [3] : il serait cependant trop long de les exposer ici.

Aux intensités considérées ici, l'interaction entre le champ laser et les atomes ne peut être traitée par la théorie des perturbations, car ce champ devient comparable au champ électrique exercé par le noyau sur les électrons de la couche externe de l'atome. Nous présentons ici un modèle semi-classique, très intuitif, qui a été développé pour traiter l'interaction laser-atome dans ce régime, et qui permet d'expliquer un certain nombre d'observations expérimentales sur la génération d'harmoniques d'ordres élevés [4]. Soulignons que ce modèle ne permet pas

d'expliquer les caractéristiques d'émission des harmoniques les plus basses.

D.1 Modèle semi-classique

Introduisons tout d'abord quelques quantités importantes :

- I_p , potentiel d'ionisation de l'atome. Il s'agit de l'énergie à fournir à un électron de la couche externe pour l'arracher à l'atome (Cf. figure D.1 (1)).
- $U_p = e^2 E_0^2 / 4m\omega^2$, l'énergie pondéromotrice de l'électron libre dans le champ laser. e et m sont la charge et la masse de l'électron, E_0 l'amplitude du champ électrique du laser, et ω sa fréquence. U_p est l'énergie cinétique moyenne d'oscillation d'un électron libre dans le champ laser.
- $\hbar\omega$, l'énergie des photons du champ laser.

Le modèle semi-classique que nous présentons ici est valable dans la limite $U_p \gg I_p \gg \hbar\omega$. Il décompose l'interaction laser-atome en trois étapes (Cf. figure D.1).

1- Ionisation de l'atome

Un paquet d'onde électronique peut s'échapper de l'atome, en passant par effet tunnel sous la barrière de potentiel 1D formée par la superposition du potentiel atomique et du champ laser (Cf. figure D.1 (2)). Cette ionisation par effet tunnel a été décrite en début de chapitre 1. Elle se produit essentiellement au voisinage des extrema du champ électrique du laser : un paquet d'onde est libéré à chaque demi-cycle optique. Suite à cette ionisation, l'électron est injecté dans le continuum, avec une vitesse initiale supposée nulle dans ce modèle.

2- Interaction de l'électron libre avec le champ laser

Au cours du demi-cycle optique suivant l'ionisation, l'électron est tout d'abord accéléré par le champ laser, et s'éloigne du noyau (figure D.1 (2)). Puis, lorsque le champ laser change de sens, il est décéléré, et est ramené vers le noyau (figure D.1 (3)) : pour une polarisation linéaire du champ, le paquet d'onde électronique repasse exactement à la position du noyau. Pendant cette étape de l'interaction, le mouvement de l'électron est obtenu en utilisant les équations de la mécanique classique, et en négligeant le champ de l'atome par rapport au champ laser.

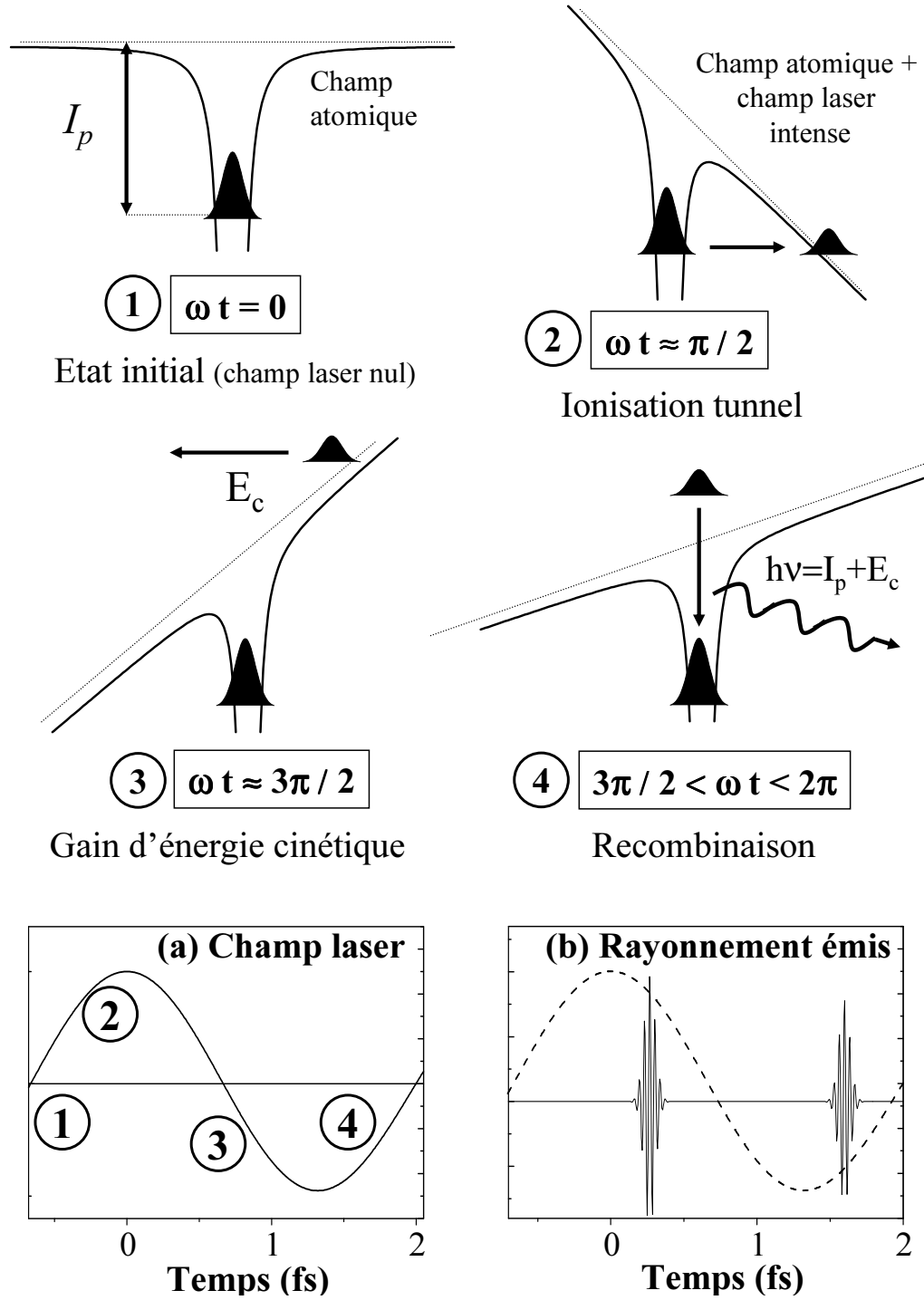


FIG. D.1: Modèle semi-classique en trois étapes pour la génération d'harmoniques d'ordres élevés en champ intense. Le graphe (a) indique à quels instants du cycle optique se déroulent ces différentes étapes. En (b) est représenté le champ harmonique émis par les atomes, ainsi que le champ du laser incident (pointillés).

3- Recombinaison radiative de l'électron

Une fois revenu à proximité du noyau, l'électron a une certaine probabilité de se recombiner radiativement et de revenir ainsi à son état initial (figure D.1 (4)). Ce faisant, il émet un photon d'énergie $I_p + E_c$, où E_c est l'énergie cinétique qu'il a acquise au cours de son excursion hors de l'atome, par interaction avec le champ laser. E_c dépend de la phase du champ laser au moment de l'ionisation de l'électron. A partir du modèle semi-classique, on peut montrer qu'elle est nulle lorsque l'électron a été ionisé à un instant où le champ laser est maximum ($\omega t = 90^\circ$ avec l'origine des temps de la figure D.1), et qu'elle est maximale et vaut $3.2U_p$, lorsque l'électron a été ionisé à $\omega t = 107^\circ$ (modulo 180°).

D.2 Profil temporel du rayonnement émis

Comme nous l'avons souligné, le mécanisme d'ionisation par effet tunnel est principalement efficace au voisinage des extrema du champ laser ($t = N \cdot T/2$). De ce fait, l'émission de rayonnement par les atomes est très localisée dans le temps [5] : ce rayonnement est émis par flashes extrêmement brefs, aux moments où les paquets d'onde électroniques libérés au extrema du champ laser repassent au voisinage du noyau. On conçoit que ces flashes sont d'autant plus brefs que l'énergie cinétique acquise par l'électron dans le champ laser est élevée. Par ailleurs, l'atome présentant une symétrie d'inversion, un pic d'émission a lieu toutes les demi-périodes, le pic émis au temps t étant déphasé de π par rapport au pic du temps $t+T/2$. Le rayonnement harmonique émis par les atomes aura donc l'allure présenté sur la figure D.1 (b). Des simulations numériques ont montré que les pics de rayonnement harmoniques ont une durée de l'ordre de 0.5 fs (500 attosecondes) pour un laser à 800 nm et $I = 6 \cdot 10^{14}$ W/cm² [6]. On parle donc d'*impulsions attosecondes*.

D.3 Spectre du rayonnement émis

Le spectre du rayonnement harmonique émis s'obtient en effectuant la transformée de Fourier du profil temporel représenté sur la figure D.1 (b). Nous présentons ici une approche qui est loin d'être physiquement rigoureuse et complète, mais permet une compréhension intuitive des relations entre le profil temporel et le spectre du rayonnement émis.

Pour cela, décomposons le profil temporel du rayonnement de la façon suivante (Cf. figure D.2, colonne de gauche) :

$$S(t) = [A(t) \otimes H(t)] \times E(t) \quad (D.1)$$

où :

- $A(t)$ correspond à un unique pic attoseconde.
- $H(t)$ est la différence de deux peignes de Dirac de période T , décalés de $T/2$ (symétrie d'inversion du système).
- $E(t)$ est une enveloppe qui rend compte du fait que l'efficacité de génération des impulsions attosecondes dépend de l'intensité, de façon non-linéaire.

Le spectre $\tilde{S}(\omega)$ du rayonnement émis est alors donné par (Cf. figure D.2, colonne de droite) :

$$\tilde{S}(\omega) = [\tilde{A}(\omega) \times \tilde{H}(\omega)] \otimes \tilde{E}(\omega) \quad (D.2)$$

où :

- $\tilde{A}(\omega) = TF[A(t)]$ est le spectre d'une impulsion attoseconde. Cette fonction donne l'enveloppe du spectre harmonique, et s'étend vers des énergies d'autant plus élevées que la durée de l'impulsion attoseconde est faible, *i.e.* que l'intensité laser est élevée (U_p et énergie cinétique maximale des électrons croissantes).
- $\tilde{H}(\omega) = TF[H(t)]$. Il est facile de montrer qu'il s'agit d'un peigne de Dirac de période $2\hbar\omega$, qui correspond à l'ensemble des harmoniques impaires du laser. On voit ainsi que l'harmonicité du champ généré avec le champ laser provient du fait qu'une impulsion attoseconde de même phase est émise toutes les périodes optiques. La symétrie d'inversion de l'atome fait que seules les harmoniques impaires du laser sont émises (émission d'une impulsion attoseconde de phase opposée toutes les demi-périodes).
- $\tilde{E}(\omega) = TF[E(t)]$. C'est cette fonction qui détermine la largeur d'un pic harmonique dans le spectre $\tilde{S}(\omega)$. La largeur de ce pic nous donne la durée minimale de l'impulsion UV pouvant être obtenue en sélectionnant une seule harmonique dans le spectre $\tilde{S}(\omega)$. L'efficacité de génération des impulsions attosecondes étant une fonction fortement non-linéaire de l'intensité laser, cette durée minimale peut être très nettement inférieure [7] à la durée de l'impulsion laser excitatrice.

La caractéristique essentielle de $\tilde{S}(\omega)$ est de comporter un plateau, dans lequel l'intensité dépend peu de l'ordre de l'harmonique, suivi d'une coupure, où l'intensité chute rapidement. Cette forme de spectre est caractéristique d'une interaction

non-perturbative. Cette coupure devrait se situer, selon le modèle présenté ici, à une énergie égale à $I_p + 3.2 \cdot U_p$. Expérimentalement, une dépendance linéaire de l'énergie de coupure avec l'énergie pondéromotrice est effectivement observée, mais le préfacteur peut être significativement plus faible que 3.2 du fait des phénomènes d'accord de phase dans le milieu générateur [3].

De nombreuses autres complications s'ajoutent au point de vue simplifié présenté ici. La durée des impulsions attosecondes dépend de l'intensité, si bien que la décomposition de l'équation (D.1) est abusive. De plus, nous n'avons présenté ici que le module de la transformée de Fourier, alors que ces impulsions attosecondes ne sont pas nécessairement limitées par transformée de Fourier : la phase du rayonnement peut varier avec sa fréquence. Enfin, plusieurs trajectoires classiques de l'électron, correspondants à différentes phases du champ laser au moment de l'ionisation tunnel, peuvent donner des contributions notables au rayonnement harmonique : il peut donc y avoir plus d'un pic attoseconde par demi-cycle optique, contrairement au profil temporel simple considéré ci-dessus.

Il existe évidemment des modèles microscopiques plus complets de la génération d'harmonique d'ordres élevés. Citons notamment un modèle quantique, basé sur un calcul d'intégrales de chemins, où seules les trajectoires de l'électron les plus probables sont conservées [3, 8]. Ce modèle présente l'avantage de permettre un calcul numérique relativement rapide des différentes composantes harmoniques du moment dipolaire de l'atome, tout en prenant en compte les effets quantiques, absents du modèle semi-classique, comme la diffusion du paquet d'onde électronique. La description la plus complète du phénomène est obtenue par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, mais cette méthode est coûteuse en temps de calcul.

Annexe E

Compléments sur les dispositifs de photoémission

Nous donnons ici quelques informations complémentaires sur les différents dispositifs utilisés pour les expériences de photoémission résolue en temps.

E.1 Enceinte de spectroscopie

1- Spectromètre à électrons hémisphérique multicanal

Ce spectromètre est un appareil commercial, le CLAM 4 ("Combined Lens and Analyser Module"), de la marque VG Microtech.

Il est équipé d'une lentille électrostatique pour la collection des électrons émis par l'échantillon. Cette lentille a pour fonction d'imager la zone d'émission d'électrons sur la fente d'entrée de l'analyseur. Ce dispositif permet ainsi d'obtenir un grand angle de collection ($\pm 12^\circ$), tout en étant suffisamment éloigné de l'échantillon (3.9 cm) pour ne pas gêner son irradiation par la source d'excitation. La lentille est munie d'un système de mise au point, autorisant ainsi une certaine liberté dans la distance échantillon-spectromètre ($\pm 1\text{ cm}$) et permettant de varier les dimensions de la zone de collection de la lentille (de l'ordre de quelques dizaines de mm^2).

Entre la lentille et l'analyseur, les électrons franchissent une barrière de potentiel R réglable, appelé potentiel retardateur. Une fois passée la fente d'entrée de l'analyseur, ils pénètrent dans un condensateur hémisphérique de rayon $r = 15$

cm , où règne un champ électrique centrifuge, dû à une différence de potentiel V entre les deux armatures. On peut montrer [9] que seuls les électrons ayant une énergie cinétique dans le condensateur égale à HV , pourront traverser l'ensemble du spectromètre et passer par la fente de sortie, pour finalement atteindre le détecteur¹. H est une constante caractéristique du spectromètre. HV est appelée énergie de passage. Connaissant R et V , l'énergie cinétique E , à la sortie du solide, d'un électron ayant atteint le détecteur est alors :

$$E = R + HV \quad (E.1)$$

En spectroscopie XPS ou UPS, le spectre de photoélectrons est en général obtenu en laissant l'énergie de passage constante et en variant le potentiel retardateur R . La résolution ΔE , qui dépend uniquement de l'énergie de passage, est alors constante sur l'ensemble du spectre et est donnée par [9] :

$$\Delta E = \frac{2W}{r}HV \quad (E.2)$$

où W est la largeur des fentes d'entrée et de sortie. Dans notre cas, la largeur des fentes est de $W = 4 \text{ mm}$.

Pour les premières expériences, notre appareil comportait un seul détecteur (channeltron). Nous l'avons ensuite fait améliorer par le constructeur, en vue des expériences résolues en temps, pour fonctionner avec huit channeltrons, augmentant ainsi d'un facteur 8 le taux de comptage. Dans cette configuration, le spectromètre comporte huit fentes de sortie : pour R et V fixé, les différents channeltrons détectent des électrons d'énergies légèrement différentes. L'écart en énergie entre deux channeltrons consécutifs est donné par $\Delta E = 0.02135 \cdot HV$.

2- Lampe à décharge pour la génération de rayonnement UV

Le rayonnement de la lampe à décharge est polarisé et focalisé sur l'échantillon, par réflexion à l'angle de Brewster sur un miroir métallique torique. Pour la raie He II, cette lampe peut fournir un flux de quelques 10^{11} photons/s en sortie de capillaire, et quelques 10^{10} photons/s après le polariseur.

¹Une démonstration simplifiée est obtenue en considérant que le champ électrique dans le condensateur est donné par $V/\Delta r$, où Δr est la distance entre les deux hémisphères (ce qui suppose $\Delta r \ll r$). Sachant que l'accélération radiale d'un électron d'énergie cinétique E (en eV) se déplaçant sur une trajectoire de rayon de courbure r est $2E/mr$, on obtient $H = r/2\Delta r$.

E.2 Montage utilisant un réseau

1- *Monochromateur XUV*

Il s'agit d'un système PGM/PGS ("Plane Grating Monochromator/Spectrometer") de Jobin-Yvon. Il est constitué d'un réseau plan de 700 traits/mm et d'un miroir torique, qui fait l'image de la zone d'émission des harmoniques au niveau d'une fente de sortie, permettant d'éliminer les harmoniques non souhaitées. Pour maximiser la réflectivité dans le domaine ultraviolet extrême (UVX), miroir et réseau sont recouverts d'or, et attaqués sous une incidence rasante (11.5° , ce qui correspond à une déviation de 157°). De façon à optimiser l'efficacité de collection des harmoniques, le monochromateur fait directement l'image de la zone d'interaction jet/laser, sans fente d'entrée. Les dimensions de cette zone sont en effet de l'ordre de quelques dizaines de microns, donc inférieures à la largeur de la fente de sortie (quelques centaines de μm).

La longueur focale de 1 m de ce système et la densité de traits du réseau donnent une résolution en longueur d'onde d'environ 0.5 \AA sur la plus grande partie de la gamme spectrale, qui s'étend de 15 à 160 eV. Cette résolution est inférieure à la largeur spectrale des pics harmoniques, et permet donc d'étudier de façon précise la structure de ces pics. Nous ne souhaitons pas sélectionner une fine bande spectrale dans un pic harmonique, mais seulement une harmonique parmi le peigne généré : nous avons donc augmenté l'ouverture des fentes à environ $400 \mu m$.

2- *Connexion avec l'enceinte de spectroscopie*

La connexion entre le spectromètre à réseau et l'enceinte de spectroscopie de photoélectrons se fait via une petite chambre, contenant un deuxième miroir torique recouvert d'or. Ce miroir fournit les degrés de liberté nécessaires au positionnement du faisceau harmonique sur le point focal de la lentille électrostatique de collection du spectromètre à électrons, et permet de focaliser le faisceau harmonique sur l'échantillon, sur une zone d'environ $300 \mu m$ de diamètre. Dans cette expérience, la seule contrainte sur la focalisation était d'obtenir une tache plus petite que la zone de collection de la lentille du spectromètre à électrons.

Un photo-multiplicateur était placé dans l'enceinte de photoémission, derrière l'échantillon, dans le prolongement du faisceau harmonique. En levant l'échantillon de quelques centimètres, il était ainsi possible d'optimiser l'intensité du faisceau harmonique.

E.3 Montage utilisant un miroir multicouche

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, le faisceau du laser LUCA était divisé en deux parties lors de cette expérience. La partie utilisée pour générer les harmoniques sera désignée ici par le terme "faisceau infrarouge H" (≈ 75 % de l'énergie), et la partie utilisée comme sonde "faisceau infrarouge S" (≈ 25 % de l'énergie).

1- Sélection d'une harmonique par la combinaison d'un miroir multicouche et d'un filtre métallique

Nous avons choisi de sélectionner l'harmonique 25, car on réalise ainsi un bon compromis entre la sélectivité du multicouche (d'autant meilleure que l'harmonique est élevée), et le flux de photons générés.

Le miroir multicouche est constitué d'une alternance de couches de Bore et de Silicium, et comporte en tout une cinquantaine de couches. L'épaisseur de chaque couche est de la moitié de la longueur d'onde de l'harmonique que l'on cherche à sélectionner, c'est-à-dire de $\lambda/2 = 16$ nm pour l'harmonique 25. Il se produit ainsi des interférences entre les faisceaux réfléchis aux différentes interfaces B-Si, constructives pour cette harmonique, destructives pour les autres. On obtient une dépendance de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde qui est représentée sur la figure E.1.

Sur cette figure, on constate que le multicouche que nous avons utilisé est peu sélectif, et élimine relativement mal les harmoniques voisines de la 25 ($R(H23) = 10$ % $R(H25)$, et $R(H27) = 30$ % $R(H25)$). L'harmonique 27 est cependant générée moins efficacement que la 25, qui se situe en fin de plateau. Au niveau de l'échantillon, l'intensité de l'harmonique 27 est finalement de l'ordre de 15 % de celle l'harmonique 25. Etant donné le nombre de couches du miroir et leur épaisseur, l'impulsion harmonique est allongée d'environ 3 fs lors de la réflexion. Pour les longueurs d'onde que nous cherchions à sélectionner, la fabrication des miroirs multicouches est mieux maîtrisée en incidence quasi-normale : ceci explique la géométrie très particulière de l'expérience (angle de déviation par le multicouche de 17°).

On constate également une réflectivité importante du miroir pour les basses harmoniques : elles est liée à la forte réflexion métallique de ces harmoniques sur la première couche de Bore rencontrée. Un filtre en aluminium de 100 nm est utilisé en transmission pour éliminer ces harmoniques. Le coefficient de transmission

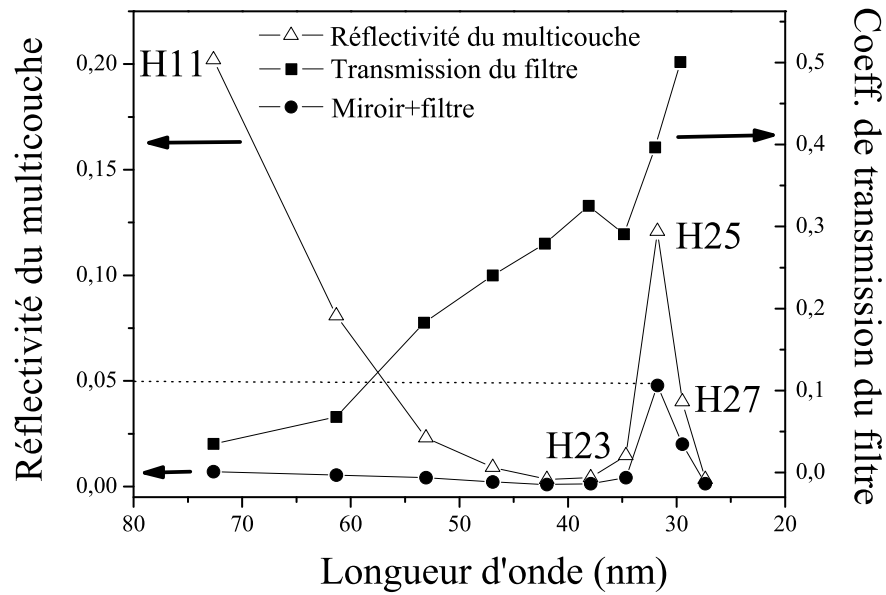


FIG. E.1: Courbes de sélectivité du miroir multicouche, du filtre en aluminium, et de l'ensemble miroir+filtre, en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes ont été mesurées en utilisant la génération d'harmoniques d'ordres élevés, et en sélectionnant ces harmoniques au moyen d'un spectromètre à réseau.

de ce filtre pour les différentes harmoniques, ainsi que la courbe de sélectivité obtenue par combinaison du miroir et du filtre, sont représentés sur la figure E.1.

Le miroir utilisé était de plus un miroir sphérique, afin de focaliser l'impulsion harmonique sur l'échantillon. Son rayon de courbure de 1.69 m a été calculé au moyen d'un logiciel de tracé de rayon, de façon à ce que l'image du point source harmonique se situe à 2.45 m du miroir, cette distance étant imposée par l'encombrement des différentes parties du montage expérimental. Le diamètre du faisceau harmonique sur l'échantillon est évalué par ce logiciel à 300 μm .

Une petite rotation du miroir multicouche permet d'amener le faisceau harmonique sur un photomultiplicateur, ce qui offre la possibilité d'optimiser l'intensité de ce faisceau.

2- Génération des harmoniques

Afin d'éviter la destruction du filtre par le faisceau infrarouge H, les harmoniques sont générées en géométrie dite annulaire. Un anneau de diamètre 9 mm est utilisé pour couper le centre du faisceau infrarouge H avant la lentille de focalisation : ce faisceau est donc conique après cette lentille (Cf. figure 3.7, page 107). Le

processus de génération s'effectuant au foyer, les harmoniques sont tout de même générées le long de l'axe de la lentille. Après le jet de gaz, un diaphragme (D sur la figure 3.7) est utilisé pour arrêter le cône de lumière infrarouge, tout en laissant passer les harmoniques générées selon l'axe de la lentille. On réduit ainsi très fortement le flux de photons infrarouges auquel est soumis le filtre.

3- *Superpositions temporelle et spatiale des faisceaux pompe et sonde*

Le faisceau infrarouge S arrive dans l'enceinte de spectroscopie en faisant un angle très faible avec le faisceau harmonique. Il est focalisé sur l'échantillon au moyen d'une lentille de focale 3 m, ce qui donne sur l'échantillon une tache de diamètre environ $400\ \mu\text{m}$. L'échantillon est orienté de telle sorte que la fraction du faisceau S réfléchi sur sa surface (quelques % de l'intensité incidente) sorte de l'enceinte par un hublot. Il passe alors par une lentille de reprise, qui fait l'image de l'échantillon sur une caméra, permettant ainsi de visualiser sur un moniteur une zone de $(600\ \mu\text{m})^2$. On peut ainsi contrôler la position du faisceau S sur l'échantillon.

Ce système d'imagerie est également utilisé pour réaliser les superpositions spatiale et temporelle des impulsions harmonique et infrarouge S. En enlevant le filtre aluminium, la faible partie du faisceau infrarouge H que laisse passer le diaphragme D parvient jusqu'à l'échantillon, en suivant *a priori* le même trajet que le faisceau harmonique. Le système d'imagerie permet alors de superposer spatialement les faisceaux infrarouge H et S. Il permet de plus de déterminer le zéro temporel : lorsque celui-ci est réalisé, on observe des franges d'interférences entre les faisceaux H et S, liées à l'écart angulaire non nul entre ces deux faisceaux. *En pratique, nous avons constaté que cette procédure ne garantit la superposition spatiale du faisceau infrarouge S et du faisceau harmonique, que lorsque que le faisceau infrarouge H est parfaitement centré sur le diaphragme D.*

Annexe F

Simulation numérique de la charge d'espace

Nous décrivons ici le modèle utilisé pour étudier les effets de répulsion électrostatique entre deux paquets d'électrons. Ce modèle permet d'obtenir des ordres de grandeur sur ces effets, tout en restant relativement simple et nécessitant des temps de calcul raisonnables.

Il s'agit de calculer l'échange d'énergie, lié à la répulsion coulombienne, entre le paquet d'électrons émis sous l'effet de l'impulsion harmonique (paquet UV), et celui émis par l'impulsion infrarouge intense (paquet IR), et ceci en fonction du délai séparant l'arrivée de ces deux impulsions sur le solide. Les caractéristiques de ces deux paquets sont les suivantes :

- Les électrons du paquet UV ont une énergie cinétique qui est de l'ordre de 30 eV, et sont suffisamment peu nombreux pour que les effets de répulsion coulombienne au sein du paquet soient négligés, comme le démontrent les spectres UPS corrects obtenus lors de l'expérience de photoémission.
- Les électrons du paquet infrarouge ont une distribution en énergie assez large (au moins de l'ordre de 10 eV, Cf. figure 3.16), et qui est *a priori* maximale pour des énergies de quelques eV. Cette distribution n'est pas connue expérimentalement, car le signal dû à ces électrons est suffisant pour saturer la détection du spectromètre : la seule donnée est leur énergie maximale. De plus, il est possible que la densité de charge dans ce paquet soit suffisamment élevée pour que son explosion coulombienne ne puisse pas être négligée.

Il est difficile de prendre en compte simultanément la distribution de vitesse initiale des électrons du paquet IR (distribution angulaire et en module) et le fait

que ce paquet subisse une explosion coulombienne. Nous avons donc développé deux modèles légèrement différents, permettant chacun de prendre en compte l'un de ces deux phénomènes. Avant de décrire leurs particularités, commençons par présenter leur principe commun.

F.1 Principe du modèle

L'idée est de résoudre les équations du mouvement à une dimension d'un électron test émis par l'impulsion UV et de N électrons tests du paquet IR, sur la distance séparant l'échantillon du spectromètre (soient quelques cm). Ce système de $N+1$ équations linéaires couplées est résolu numériquement par un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 5 à pas variable [2].

Le problème est supposé avoir une symétrie de révolution autour d'un axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon (Cf. figure F.1). Le mouvement de l'électron test du paquet UV est supposé être à une dimension, selon ce même axe de symétrie. Son équation de mouvement est la suivante :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \cdot [E_T(x, t) + E_E(x, t)] \quad (\text{F.1})$$

$E_T(x, t)$ est le champ dû aux trous générés par les deux impulsions IR et UV dans le solide. Ce champ dépend du temps de façon simple : il augmente brusquement lorsque l'impulsion IR arrive après l'impulsion UV, et peut également évoluer si l'on tient compte de la diffusion des trous dans le solide, ainsi que d'un éventuel temps de vie fini de ces trous. Dans ces simulations, nous considérons que $E_T(x, t)$ est le champ généré sur son axe par un disque uniformément chargé, de rayon R_0 égal au rayon des tâches focales IR et UV (soit environ $100 \mu\text{m}$) [10] :

$$E_T(x, t) = \frac{1}{2\varepsilon_0} \frac{Q_{IR}(t) + Q_{UV}}{\pi R_0^2} \left(\frac{-x}{\sqrt{x^2 + R_0^2}} + 1 \right) \quad (\text{F.2})$$

$E_E(x, t)$ est le champ dû aux électrons du paquet IR. Ce champ dépend du temps du fait de la vitesse non nulle et de la dynamique intrinsèque de ce paquet (distribution de vitesse et/ou explosion coulombienne). Son expression dépend du modèle utilisé pour le paquet IR. $E_E(x, t)$ est calculé à chaque instant t en tenant compte de la position et de la forme de ce paquet à cet instant t . Ces dernières sont calculées grâce aux positions des électrons test, elles-même déterminées par la résolution des équations du mouvement de ces électrons.

Les électrons test pour le paquet IR et leurs équations de mouvement dépendent également du modèle utilisé pour simuler ce paquet. Nous allons maintenant présenter ces différents modèles. Les hypothèses utilisées ont pour but de permettre un calcul analytique du champ électrique en certains points de la surface du paquet IR (nécessaire pour calculer l'explosion du paquet IR) et le long de l'axe Ox ($E_E(x, t)$, nécessaire pour calculer l'effet du paquet IR sur le paquet UV).

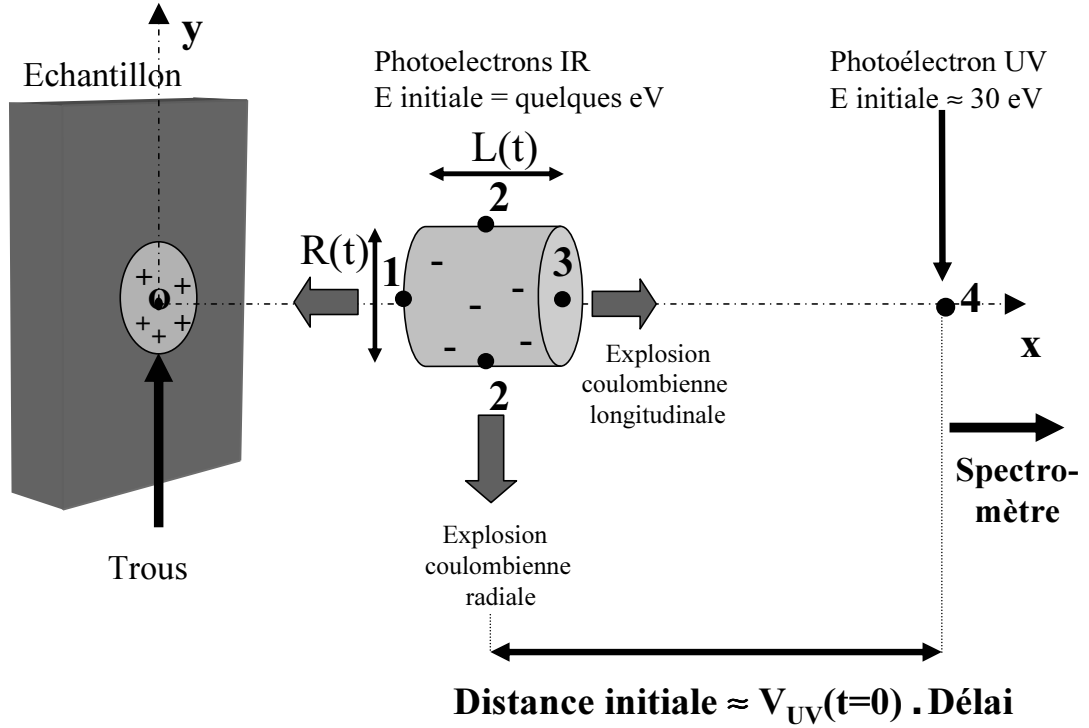


FIG. F.1: Modèle prenant en compte l'explosion coulombienne du paquet IR. Les différents électrons tests sont numérotés 1, 2, 3 (paquet IR) et 4 (paquet UV).

F.2 Prise en compte de l'explosion coulombienne

Dans ce modèle, le paquet IR est supposé être un cylindre uniformément chargé (Cf. figure F.1). Tous les électrons sont supposés avoir la même vitesse suivant Ox à leur éjection du solide. Une vitesse initiale d'expansion radiale selon Oy peut être prise en compte, mais cela ne donne probablement pas une description très réaliste de la distribution angulaire de vitesse initiale. La longueur initiale du cylindre est la distance parcourue par les électrons pendant la durée de l'impulsion excitatrice, ce qui suppose que ces électrons s'échappent très rapidement du solide

à l'échelle de temps de cette impulsion. Le rayon initial est celui de la tâche focale du faisceau IR ($\approx 100 \mu\text{m}$).

On calcule ensuite de façon approchée les expansions longitudinale et radiale de ce paquet sous l'effet de la répulsion coulombienne entre électrons. La géométrie cylindrique est supposée se conserver au cours de cette explosion coulombienne. De ce fait, le champ $E_E(x, t)$ auquel est soumis l'électron du paquet UV est le champ créé par un cylindre uniformément chargé sur son axe [10] :

$$\begin{aligned}
 E_E(x, t) &= -\frac{\partial V[x, R(t), L(t)]}{\partial x} \\
 V(x, R, L) &= \begin{cases} f(x) - (\pm)\frac{Q_{IR}}{2\pi R^2 \epsilon_0}x & \text{à l'extérieur du cylindre} \\ f(x) - (R^2 + x^2)\frac{Q_{IR}}{2\pi R^2 L \epsilon_0} & \text{à l'intérieur du cylindre} \end{cases} \\
 \text{avec } f(x) &= \frac{Q_{IR}}{2\pi R^2 L \epsilon_0} \left\{ \frac{1}{2} \left[r_1 \left(\frac{L}{2} + x \right) + r_2 \left(\frac{L}{2} - x \right) \right] + \frac{R^2}{2} \text{Ln} \left[\frac{r_2 + \frac{L}{2} - x}{r_1 - (\frac{L}{2} + x)} \right] \right\} \\
 \text{où } r_1^2 &= \left(\frac{L}{2} + x \right)^2 + R^2 \text{ et } r_2^2 = \left(\frac{L}{2} - x \right)^2 + R^2
 \end{aligned}$$

$R(t)$ et $L(t)$ sont le rayon et la longueur du paquet IR. Ils sont calculés en résolvant les équations du mouvement à une dimension de 3 électrons tests (Cf. figure F.1). Pour les deux électrons situés aux extrémités du cylindre, ces équations sont :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \cdot [E_E(L/2, t) + E_T(x, t)] \quad (\text{F.3})$$

où $E_E(L/2, t)$ est la valeur de $E_E(x, t)$ aux extrémités du cylindre, et $E_T(x, t)$ est le champ dû aux trous, dont nous avons déjà vu l'expression.

L'autre électron test utilisé pour décrire le paquet IR est situé sur la circonférence du cylindre, à mi-longueur. Selon Oy, son équation de mouvement est :

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -e \cdot [E_{ER}(L, R) + E_{TR}(x, y = R, t)] \quad (\text{F.4})$$

$E_{ER}(L, R)$ est le champ radial dû aux électrons du paquet IR, sur la circonférence du cylindre, à mi-longueur. Il n'existe pas de formule analytique pour ce champ, et un calcul numérique aurait considérablement augmenté le temps de calcul¹. Nous

¹Ce calcul numérique est délicat. Il consiste à découper la distribution volumique cylindrique en un ensemble de disques. La fonction à intégrer comporte alors une singularité, liée au fait que le champ radial sur la circonférence d'un disque est infini. De plus, le champ radial d'un disque doit lui-même être calculé numériquement.

avons donc opté pour une approche plus physique, en considérant que $E_{ER}(L, R)$ est bien approximé par le champ sur la circonférence d'un ellipsoïde uniformément chargé en volume, de paramètres $a=b=R$ et $c=L/2$. Cette approximation est très satisfaisante dès lors que $R \gg L/2$ ou $R \ll L/2$. Ce champ est donné par [10] :

$$E_{ER}(L, R) = \frac{3Q_{IR}}{8\pi a c \epsilon_0} \left(1 - \frac{a^2}{c^2 e^3} A\right) \quad (F.5)$$

$$\text{avec } A = \begin{cases} e - \arctan e & \text{si } 2R > L \\ \ln \sqrt{\frac{1+e}{1-e}} - e & \text{si } 2R < L \end{cases}$$

$$e = \frac{\sqrt{|a^2 - c^2|}}{c} \text{ (excentricité)}$$

$E_{TR}(x, y = R, t)$ est le champ radial dû aux trous au point de coordonnées $(x, y = R)$. De nouveau, pour éviter d'avoir à effectuer un calcul numérique du champ, la distribution des trous est approximée par une distribution surfacique carré de côté $R_0 = R(t = 0)$. Le champ est alors donné par [10] :

$$E_{TR}(x, R, t) = \frac{Q_{IR} + Q_{UV}(t)}{4\pi\epsilon_0(2R_0)^2} \ln \left[\frac{(d_1 + R_0)(d_2 - R_0)}{(d_1 - R_0)(d_2 + R_0)} \right] \quad (F.6)$$

$$d_1 = \sqrt{x^2 + R_0^2 + (R - R_0)^2}$$

$$d_2 = \sqrt{x^2 + R_0^2 + (R + R_0)^2}$$

Tous les résultats de simulation présentés dans le chapitre 3 de ce manuscrit ont été obtenus avec ce modèle.

F.3 Prise en compte de la distribution de vitesse

On considère cette fois que p paquets d'électrons sont arrachés du solide par l'impulsion IR, avec des vitesses initiales $|\vec{V}^i|$ et des charges Q^i différentes. Les effets de répulsion coulombienne au sein de ces paquets et entre ces paquets ne sont pas pris en compte. Chaque paquet est représenté comme une distribution surfacique de charge sur une calotte sphérique caractérisée par les grandeurs $H(t)$ et $l(t)$ (Cf. figure F.2). Cette géométrie permet de rendre compte du fait que la distribution angulaire des vitesses initiales est vraisemblablement assez isotrope, et non piquée selon Ox comme cela est supposé dans le modèle précédent. Le but de ce modèle était de vérifier si cette vitesse initiale expansion radiale peut

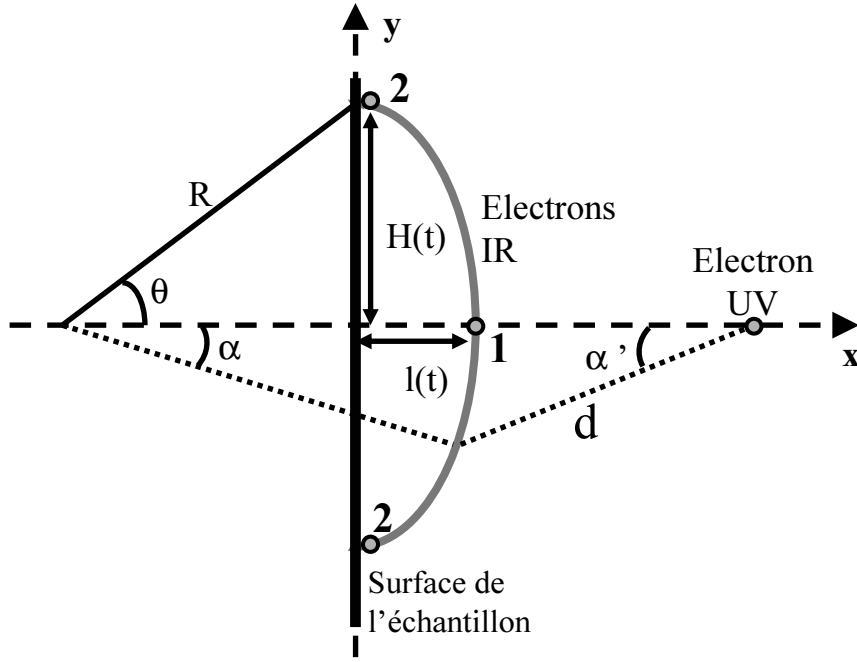


FIG. F.2: Modèle de calotte sphérique pour le paquet IR. Les électrons tests de ce paquet sont numérotés 1 et 2.

expliquer les fronts de montée très raides du signal pompe+sonde observés pour les délais négatifs (IR avant UV).

Les équations d'évolution de $H(t)$ et $l(t)$ correspondent aux équations de mouvement des électrons tests représentés sur la figure F.2. Comme nous l'avons dit, ces équations prennent seulement en compte l'effet des trous :

$$m \frac{d^2 l}{dt^2} = -e E_T(x = l, t) \quad (\text{F.7})$$

$$m \frac{d^2 H}{dt^2} = -e E_{TR}(x = 0, y = H, t) \quad (\text{F.8})$$

Les champs E_T et E_{TR} ont déjà été explicités. Les conditions initiales pour l et H sont :

$$\begin{cases} dl/dt = V^i \\ l = V^i \cdot \Delta t_{impulsion} \end{cases} \quad (\text{F.9})$$

$$\begin{cases} dH/dt = V^i \\ H = R_0 \end{cases} \quad (\text{F.10})$$

Le champ s'exerçant sur l'électron du paquet UV est la somme des champs dû à chacun de ces paquets. Le champ $E_E(x, t)$ dû à une calotte sphérique est donné par (Cf. figure F.2 pour les notations) :

$$E_E(x, t) = \int_0^\theta \frac{\sigma}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\cos \alpha'}{d^2} \cdot 2\pi(R \sin \alpha) R d\alpha \quad (\text{F.11})$$

avec $R = \frac{l}{1 - \cos \theta}$, $\theta = 2 \arccos(\frac{H}{\sqrt{l^2 + H^2}})$

Une intégration par partie permet d'obtenir l'expression analytique suivante :

$$E_E(x, t) = \frac{\sigma R}{2\epsilon_0} \left[\frac{\tilde{x} - R}{\tilde{x} |\tilde{x} - R|} - \frac{|\tilde{x} - R|}{\tilde{x}^2} - \frac{\tilde{x} - R \cos \theta}{\tilde{x} \sqrt{\tilde{x}^2 + R^2 - 2\tilde{x}R \cos \theta}} + \frac{\sqrt{\tilde{x}^2 + R^2 - 2\tilde{x}R \cos \theta}}{\tilde{x}^2} \right]$$

avec $\tilde{x} = x + R \cos \theta$

F.4 Résultats du modèle de calotte sphérique

Sur la figure F.3 est représentée l'évolution du signal de photoémission à $E = 33$ eV avec le délai pompe-sonde, obtenue avec le modèle de calotte sphérique décrit ci-dessus, pour une seule calotte de 10^5 électrons, d'énergie initiale $1/2.m \left| \vec{V}_i \right|^2 = 7$ eV.

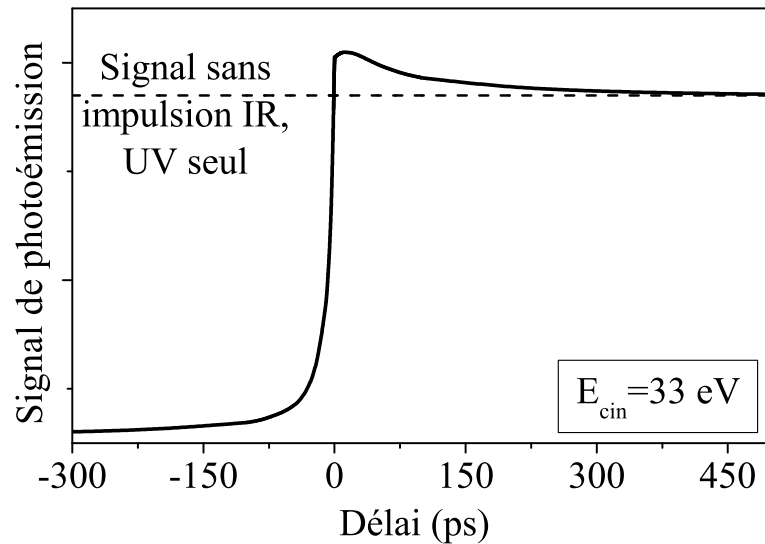


FIG. F.3: Evolution du signal de photoémission à $E=33$ eV avec le délai pompe-sonde, obtenue avec le modèle de calotte sphérique pour le paquet IR.

En comparant avec la figure 3.23 du chapitre 3, on constate que le front de montée obtenu pour les délais négatifs est beaucoup plus raide que dans le modèle précédent (paquet IR cylindrique, pas d'expansion radiale initiale). Ceci provient du fait que lorsque le paquet UV double le paquet IR, *i.e.* pour les faibles délais négatifs, la densité de charge de ce dernier a déjà fortement diminué, à cause de la très rapide expansion radiale liée à l'isotropie de la distribution de vitesse initiale.

Cependant, le retour au signal correspondant à l'UV seul nécessite un peu moins d'une picoseconde côté délais négatifs, ce qui est toujours beaucoup plus long que le front de montée mesuré expérimentalement. De plus, pour les délais positifs, l'accord avec les résultats expérimentaux est moins bon que dans le modèle précédent (Cf. chapitre 3), puisque le temps de relaxation obtenu est à présent de l'ordre de quelques centaines de ps, contre quelques dizaines expérimentalement.

De façon générale, la prise en compte de l'isotropie de vitesse initiale du paquet IR entraîne une forte dissymétrie entre délais positifs et négatifs. Pour un même décalage ΔE^- du spectre vers les basses énergies pour les délais négatifs, le décalage ΔE^+ vers les hautes énergies pour les délais positifs est beaucoup plus faible dans ce modèle de calotte sphérique que dans le modèle précédent. Ainsi, la courbe de la figure F.3 correspond à un ΔE^- de presque 3 eV, alors que ΔE^+ est de moins de 0.2 eV. Du fait de l'expansion radiale du paquet IR, quelles que soient les valeurs utilisées pour les différents paramètres, il est impossible d'obtenir avec ce modèle un ΔE^+ de plus de quelques dixièmes d'eV, contrairement à ce qui est observé expérimentalement ($\Delta E^+ \gtrsim 1 \text{ eV}$).

Bibliographie

- [1] W. Kruer, *The Physics of Laser Plasma Interactions*, Frontiers in Physics, Addison-Wesley, 1988.
- [2] W. Press, W. Vetterling, S. Teukolsky, and B. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge university press, 1992.
- [3] P. Salières, “Propriétés de cohérence de la génération harmonique en champ laser intense,” *Thèse de Doctorat de l’Université Paris 6*, 1995.
- [4] P. Corkum, “Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization,” *Phys. Rev. Lett.* **71**, p. 1994, 1993.
- [5] P. Corkum, N. Burnett, and M. Yvanov, “Subfemtosecond pulses,” *Opt. Lett.* **19**, p. 1870, 1994.
- [6] M. Ivanov, B. Corkum, P. T. Zuo, and A. Brandrauk, “Routes to control of intense-field atomic polarizability,” *Phys. Rev. Lett* **74**, p. 2933, 1995.
- [7] J. Schins, P. Breger, P. Agostini, R. Constantinescu, H. Muller, A. Bouhal, G. Grillon, A. Antonetti, and A. Mysyrowicz, “Cross-correlation measurements of femtosecond extreme-ultraviolet high-order harmonics,” *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, p. 197, 1996.
- [8] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Yvanov, A. L’Huillier, and P. Corkum, “Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields,” *Phys. Rev. A* **49**, p. 2117, 1994.
- [9] D. Briggs and M. Seah, *Practical Surface Analysis, Volume 1, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley Ltd, 1990.
- [10] E. Durand, *Electrostatique et Magnétostatique*, Masson editeurs, Paris, 1953.

Study of the electronic excitation mechanisms involved in laser-induced breakdown of dielectrics

What are the conduction electrons injection mechanisms involved in laser-induced breakdown of dielectric solids ? This question, which has been debated since the late sixties, has been recently revived in the case where pico- or femtosecond pulses are used to destroy the solid. For this duration range, it has been proposed that most of the conduction electrons are injected through a very strong electronic avalanche, which would be initiated by a weak density of free carriers excited by multiphoton absorption. So far, the experimental evidences for this scenario only consists in measurements of the breakdown threshold as a function of pulse duration. We have tried to adopt a more direct approach to this problem, based on two pump-probe experiments.

Using time-resolved interferometry in the frequency domain, we have measured the total conduction electron density excited by an ultra-short laser pulse, as a function of its duration and intensity, both below and above the breakdown threshold. These measurements directly show that multiphoton excitation of valence electrons is the dominant injection mechanism : clearly, no electronic avalanche occurs with laser pulses shorter than a few ps.

Impact ionization of valence electrons by conduction electrons is a crucial step in avalanche models. Therefore, we have carried out a time-resolved photoemission experiment to evaluate the impact ionization rates in dielectrics. Valence electrons were injected in the conduction band, above the impact ionization threshold, thanks to a 60 fs, 40 eV pump beam. The ensuing relaxation of these “high” energy electrons was then probed with an intense infrared probe pulse. By measuring the energy distribution of the electrons as a function of the pump-probe delay, we have showed that the typical time scale for the impact ionization process in SiO₂ is a few tens of ps : this low impact ionization rate could explain why no avalanche occurs with ultra-short laser pulses, as we have demonstrated by the frequency-domain interferometry technique.

Key words :

Dielectric solids
Intense ultra-short laser pulses
Optical breakdown
Multiphoton absorption
Electronic avalanche

Frequency-domain interferometry
Time-resolved photoemission
High-order harmonics generation
Impact ionization
Electron-phonon coupling

Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induit par un champ laser intense

Quels sont les processus d'excitation électronique impliqués dans le claquage optique des solides diélectriques ? Cette question, débattue depuis la fin des années 60, a récemment connu un regain d'intérêt, dans le cas où le claquage est induit par des impulsions laser pico- ou femtosecondes. Dans cette gamme de durée, un modèle a récemment été proposé, selon lequel les électrons de conduction seraient essentiellement injectés par une très forte avalanche électronique, initiée par une faible densité de porteurs libres excités par absorption multiphotonique. Jusqu'à présent, les seules observations expérimentales en faveur de ce modèle sont des mesures de seuils de claquage en fonction de la durée de l'impulsion laser. Nous avons adopté une approche expérimentale plus directe de ce problème, fondée sur deux expériences pompe-sonde.

Grâce à la technique d'interférométrie fréquentielle, nous avons mesuré la densité totale d'électrons de conduction excités par une impulsion laser ultra-brève, en fonction de la durée et de l'intensité de cette dernière, aussi bien en-dessous qu'au-dessus du seuil de claquage. Ces mesures démontrent de façon très directe que l'absorption multiphotonique par les électrons de valence est le processus dominant d'injection de porteurs : aucune avalanche électronique ne se produit avec des impulsions lasers de moins de quelques picosecondes.

L'ionisation par impact des électrons de valence par les électrons de conduction est une étape cruciale dans les modèles d'avalanche. Nous avons donc réalisé une expérience de photoémission résolue en temps, afin d'évaluer l'efficacité de ce processus dans les diélectriques. Des électrons étaient injectés dans la bande de conduction, au-dessus du seuil d'ionisation par impact, grâce à une impulsion pompe UV (40 eV) femtoseconde. La relaxation de ces électrons était ensuite sondée au moyen d'une impulsion infrarouge intense. En mesurant la distribution en énergie des photoélectrons émis par le solide en fonction du délai pompe-sonde, nous avons montré que le processus d'ionisation par impact se produit sur une échelle de temps caractéristique de quelques dizaines de picosecondes pour des électrons de conduction de quelques dizaines d'eV dans SiO_2 : cette faible efficacité pourrait expliquer pourquoi il ne peut pas se produire d'avalanche électronique avec des impulsions ultra-brèves, comme nous l'avons démontré par interférométrie fréquentielle.

Mots clés :

Solides diélectriques
Impulsions lasers ultra-brèves intenses
Claquage optique
Absorption multiphotonique
Avalanche électronique

Interférométrie fréquentielle
Photoémission résolue en temps
Génération d'harmoniques d'ordres élevés
Ionisation par impact
Couplage électron-phonon